МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Л. В. Кричковська, О. В. Шестопалов, Г. Ю. Бахарєва, К. В. Слісь

ПРОЦЕСИ ТА АПАРАТИ БІОЛОГІЧНОЇ ОЧИСТКИ ТА ДЕЗОДОРАЦІЇ ГАЗОПОВІТРЯНИХ ВИКИДІВ

Монографія

Харків
НТУ «ХПІ»
2013

УДК 504.06+577.1

Публікується за рішенням вченої ради університету

(протокол № 10 від 22.11.2013)

Рецензенти:

І. А. Петрова, д-р. юр. наук, професор, завідувач кафедри кафедри інформаційної та економічної безпеки, Харківський національний університет внутрішніх справ (ХНУВС)
М. А. Цейтлін, д-р. техн. наук, професор, професор кафедри хімічної техніки та промислової екології НТУ «ХПІ» (м. Харків)

Кричковська Л. В.
Процеси та апарати біологічної очистки та дезодорації газоповітряних викидів. Монографія / Л. В. Кричковська, О. В. Шестопалов, Г. Ю. Бахарєва, К. В. Слісь. – Харків: НТУ «ХПІ», 2013. – 200 с.

ISBN 978-966-97289-4-4

У монографії наведено сучасні уявлення про процеси біологічної детоксикації газоповітряних викидів промислових підприємств. Проаналізовано існуючі методи опису кінетики аеробних та анаеробних процесів біологічної деструкції органічних та неорганічних забруднюючих речовин. Розглянуто підходи до планування експериментальних досліджень та математичного моделювання процесів та апаратів дезодорації газоповітряних викидів. Наведено рекомендації щодо вибору та розрахунку газоочисного обладнання з використанням біологічних агентів.

УДК 504.06+577.1

ISBN 978-966-97289-4-4

Передмова

Використання біотехнологічних методів для охорони навколишнього середовища, зокрема атмосфери, є дуже перспективним напрямом у сучасній екологічній біотехнології. Привабливими аспектами є низькі, у порівнянні з іншими методами, капітальні та експлуатаційні витрати, а також простота, надійність та відсутність джерел вторинного забруднення. Одна з найбільш позитивних якостей цього методу – це його універсальність. Залежно від виду мікроорганізмів, які можливо використовувати у процесі детоксикації викидів, на одному і тому ж устаткуванні можливо здійснити очищення та дезодорацію цілого ряду компонентів забруднень газоповітряного потоку.

Основне призначення цієї роботи – ознайомлення спеціалістів у галузі охорони навколишнього середовища та проектування апаратів очистки газоповітряних викидів від органічних токсикантів та одорантів з можливостями використання універсальних та відносно недорогих апаратів комплексної біологічної очистки: біофільтрів та біоскруберів.

Наукові дослідження, які відображено у монографії, було виконано згідно планів наукових досліджень кафедр хімічної техніки та промислової екології, охорони праці та навколишнього середовища, а також у відповідності до науково-технічної державної теми МОН України «Математичне моделювання гетерогенних процесів з енергозбереженням як наукова основа екологічно орієнтованих та природоохоронних технологій» (ДР № 0102U000971).

Метою цієї монографії є аналіз перспективних напрямів розвитку біотехнології в області охорони навколишнього середовища від газоподібних одорантів та токсикантів з урахуванням теорії процесів та результатів власних експериментальних досліджень.

ВСТУП

Значні об’єми, хімічні та біологічні властивості забруднюючих речовин, зокрема різноманітних одорантів, в газоподібних викидах хімічних підприємств і підприємств комунального господарства зумовлюють підвищену екологічну небезпеку навколо об’єктів, де вони утворюються.

Низька концентрація забруднень, неможливість їх утилізації та багатокомпонентність викиду визначає вибір методу очищення газів від забруднення з повітря одорантів – деградацію їх в нешкідливі речовини. Проте, методи хімічної та каталітичної деградації вимагають дуже великих капітальних та експлуатаційних витрат, а також наявності певних хімічних реагентів та каталізаторів, крім того, їх продукти є джерелами вторинних забруднень.

Тому, проблеми екологічної безпеки викидів повинні вирішуватись як шляхом удосконалення й інтенсифікації традиційних методів очищення газоподібних викидів, так і шляхом використання альтернативних екологічно чистих методів детоксикації, що конвертують ці сполуки в екологічно безпечні продукти. В даний час для вилучення ряду газоподібних забруднень промислових викидів, як досить перспективні, розробляються біотехнології, основними перевагами яких є висока екологічна чистота, економічність і універсальність. Основою для розроблювальних біотехнологій є реакції, процеси й організми, що здійснюють детоксикацію газоподібних сполук у природних екосистемах. Розробка біотехнологічних методів детоксикації промислових газоподібних відходів, що містять неприємно пахучі речовини, і доведення їхньої концентрації до встановлених норм ГДК або нижче порогу сприйняття запаху, є актуальним завданням, як для підвищення техногенної безпеки підприємств, так і для екологічного стану міської атмосфери.

РОЗДІЛ 1. Забруднення навколишнього середовища викидами неприємно пахучих речовин та методи їх дезодорації

Під забрудненням атмосферного повітря розуміють збільшення концентрації фізичних, хімічних та біологічних компонентів понад рівень, що виводить природні системи зі стану рівноваги. Серед промислових викидів основними джерелами забруднення атмосферного повітря є низькі технологічні та вентиляційні викиди (світлові та вентиляційні ліхтарі цехів, труби вентиляційних установок, тощо) неперервної дії, які складають близько 80 % від загальної кількості викидів.

Шкідливі гази потрапляють у повітря в результаті спалювання палива для потреб промисловості, опалювання житла, роботи транспорту, спалювання та переробки побутових і промислових відходів. Атмосферні забруднювачі розділяють на первинні, такі, що поступають безпосередньо в атмосферу, і вторинні перетворення останніх, що є результатом, Так, сірчистий газ, що поступає в атмосферу, окиснюється до сірчаного ангідриду, який взаємодіє з парами води та утворює крапельки сірчаної кислоти. При взаємодії сірчаного ангідриду з аміаком утворюються кристали сульфату амонію Так само в результаті хімічних, фотохімічних, фізико-хімічних реакцій між забруднюючими речовинами і компонентами атмосфери, утворюються інші вторинні забруднення (діоксини, приземний озон, тощо).

Всі відомі технологічні процеси хімічного виробництва супроводжуються утворенням великої кількості відходів у вигляді шкідливих газів та пилу, шлаків, шламів, стічних вод, що містять різні хімічні компоненти, які забруднюють атмосферу, воду та поверхню землі.

Характерною особливістю промислових викидів хімічної, парфумерної, харчової промисловості є присутність в них різноманітних неприємно пахучих речовин (НПР) органічного походження. Вони виявляються головним чином за

запахом. Усунення запаху під час дезодорації повітря означає в той же час і усунення органічних речовин, які призводять до відчуття запаху навіть при низьких, дозволених до викиду в атмосферу концентраціях.

1.1. Забруднення атмосферного повітря викидами хімічних виробництв

Хімічна промисловість спричиняє значні забруднення навколишнього середовища. Існують чисельні публікації, які містять дані про викиди цієї галузі [1-20]. Загальні обсяги промислових викидів у повітряний простір колосальні. Найбільш небезпечними забруднювачами атмосфери є кислотоутворюючі оксиди – азоту, сірки, а також вуглекислий газ, чадний газ, аміак, фтор, хлор та промисловий пил. Їх надходження в повітря помітно змінило склад сучасної атмосфери порівняно з доіндустріальним періодом.

Основним джерелом забруднення атмосфери викидами металургійних заводів є коксохімічне, агломераційне, сталеплавильне та інші виробництва.

Коксохімічне виробництво забруднює атмосферу оксидом та діоксидом вуглецю, оксидом сірки. На 1 т перероблюваного вугілля виділяється близько 0,75 кг діоксиду сірки та по 0,03 кг різних вуглеводнів та аміаку. Поблизу коксохімічних заводів середні рівні вмісту в повітрі діоксиду сірки (сірчаного газу) складають від 0,05 до 0,2 мг/м^3.

Цехи сіркоочистки коксохімічних заводів звичайно обладнані електрофільтрами, через які в атмосферу потрапляють сірчаний газ, сірководень, діоксид азоту, аерозоль сірчаної кислоти. За даними, вміст сірководню у вихідних газах складає 0,14 мг/м^3, а діоксид азоту - 0,9 мг/м^3. Розрахунки показують, що на відстані 1 км від цеху сіркоочистки в повітрі може міститися до 0,2 мг/м^3 сірчаного газу. Окрім газів, коксохімічне виробництво викидає в атмосферу велику кількість пилу. Наприклад, при виробництві коксу на 1 тонну переробленого вугілля виділяється близько 3 кг вугільного пилу. Велика кількість пилу виділяється при розвантаженні вугілля, в середньому 0,005% від маси розвантаженого вугілля.

Джерелами забруднення повітряного басейну на аглофабриках є агломераційні стрічки, барабанні та чашеві охолоджувачі агломерату, випалювальні печі, вузли пересилки, транспортування, сортування агломерату та інших компонентів, що входять до складу шахти. Кількість агломераційних газів - 2,5-4,0 тис. $м^3$ на 1 тонну отримуваного агломерату з вмістом в них пилу від 5 до 10 $г/м^3$. До складу газів входять оксиди сірки та вуглецю, а пил містить залізо і його оксиди, а також оксиди марганцю, магнію, фосфору, кальцію, іноді частинки титану, міді, свинцю.

Сірчистий газ SO_2 утворюється як побічний продукт при металургійному виробництві та спалюванні кам'яного вугілля або нафти, що вміщують домішки сірки. Обсяги викидів сірчистого газу залишаються великими у промислово розвинених країнах, незважаючи на введення жорсткого державного контролю та економічних санкцій на наднормативні викиди окиснів сірки.

Виробництво сталі супроводжується виділенням в атмосферу значної кількості газів та пилу. Виплавка однієї тонни сталі пов'язана з викидами в атмосферу 0,04 т твердих часток, 0,03 т діоксиду сірки, близько 0,05 т оксиду вуглецю. Пил містить сполуки марганцю, заліза, міді, цинку, кадмію, свинцю та інших сполук. При виплавці високо- та складнолегованих сталей в пил, крім оксидів заліза, потрапляють і діоксиди кремнію, сполуки сірки, фосфору, оксиди ванадію, сполуки хрому, нікелю, молібдену, селену, телуру та ін. Кількість газів, що утворюються, і вміст в них твердих часток залежить від способу виробництва сталі, використання кисневого дуття та інших факторів.

Забруднення навколишнього середовища навколо підприємств чорної металургії в залежності від переважного напряму вітрів відчувається в радіусі 20-50 км. На 1 $км^2$ цієї території на добу випадає 5-15 кг пилу.

Вугільна промисловість є джерелом забруднення атмосфери метаном, та під час видобутку вугілля утворюються відвали порожньої породи, так звані терикони. Усередині териконів в наслідок самозаймання тривалий час відбувається горіння вугілля, яке супроводжується виділенням сірчистого газу, окису вуглецю, продуктів сублімації смолистих речовин.

Нафтовидобувна, нафтопереробна, нафтохімічна промисловість призводить до викидів великої кількості вуглеводнів, сірководню та інших газів. Викид в атмосферу шкідливих речовин на нафтопереробних заводах відбувається, головним чином, у наслідок недостатньої герметизації устаткування.

Заводи синтетичного каучуку викидають в атмосферу такі шкідливі речовини, як стирол, дивініл, ацетон, ізопрен та ін.

До основних викидів підприємств хімічної промисловості відносяться окис вуглецю, окиси азоту, сірчистий ангідрид, аміак, пил від неорганічних виробництв, органічні речовини, сірководень і сірковуглець, хлористі сполуки, фтористі сполуки та інші.

Газоповітряні викиди від різних апаратів **лісохімічних виробництв** містять значну кількість парів летючих речовин і підлягають очищенню з метою запобігання попаданню їх в атмосферу, а також регенерації деяких з них.

Газові викиди оцтово-кислотного виробництва утворюються при витяганні оцтової кислоти екстракцією етилацетатом, а також при регенерації екстрагента на ефірокислотному і ефіроводному апаратах. Так, в пробах повітря із загального воздушника цих апаратів виявлене до 41 тис. мг/м^3 етилацетату і до 4 тис. мг/м^3 спиртів (табл. 1.1). Щоб уникнути втрат цих речовин на більшості заводів воздушникі апаратів і місткостей екстракційної системи і етілацетатного відділення приєднують до колектора, пов'язаного зі скрубером, який зрошується кислою або оборотною водою. Воздушники від апаратів ректифікації також пов'язані з колектором. Промивна вода від скруберів повертається на екстракцію.

Не дивлячись на таку промивку, сумарний вміст летючих речовин в газах, що викидаються в атмосферу оцтово-кислотного виробництва, перевищує в середньому 4 тис. мг/м^3; особливо багато в них альдегідів і кетона, а також етилацетата. Проте, внаслідок того, що кількість газів, що викидаються із загальних воздушників є незначною, помітного забруднення атмосфери не відбувається.

У виробництві етилацетату викид його через загальний воздушник складає 24-30 тис. мг/м^3. Для зниження втрат продукції на деяких заводах всі воздушники від апаратів на кожній стадії виробництва ацетатних розчинників виведено до окремих колекторів, приєднаних до зрошувальних скруберів. При достатньому зрошуванні скруберів досягається достатнє очищення газів.

Таблиця 1.1 – Концентрація шкідливих речовин в газових викидах, мг/м^3 (середні дані по Сявському)

Речовина	Викиди на стадії регенерації екстрагентів	Викиди із загальних воздушників при виробництві	
		оцетової кислоти	етилацетату
Альдегіди (кетони)	-	1800	сліди
Метанол	2000	-	-
Метилформіат	-	-	1000
Етанол	2000	1000	-
Етілацетат	41100	1100	24700

1.2. Джерела забруднення повітря НПР від тваринницьких ферм

У сільських районах основними забруднювачами є тваринницькі та птахівницькі ферми, промислові комплекси з виробництва м'яса, енергетичні та теплосилові підприємства. У районі розташування приміщень для худоби та птахів в атмосферу можуть надходити і поширюватися на значні відстані аміак, сірководень та інші продукти розкладання органічних речовин.

Крім того, викиди у повітря з тваринницьких об'єктів, можуть служити джерелом аерогенного розповсюдження умовно патогенної та патогенної мікрофлори, створювати загрозу перенесення збудників інфекційних хвороб з

одного об'єкту на іншій. Не менш важливе значення має й усунення специфічних запахів, що далеко розповсюджуються від тваринницьких об'єктів.

Шкідливі гази, що накопичуюються у приміщеннях, волога, пил та мікроорганізми видаляються через витяжну систему та потрапляють в атмосферу, що оточує ферму. Чим більше тваринницьких приміщень в комплексі та чим вища концентрація тварин, тим більше буде забруднене повітря навколо приміщень і тим далі запах розповсюджується по території. Цьому сприяють такі чинники: багатоточковий викид повітря, неправильне розташування будівель по відношенню до пануючих вітрів, спосіб утримання тварин, відсутність деревних насаджень, твердих покриттів, недосконалість очисних споруд та низка інших моментів. Так, витяжною системою вентиляції при павільйонному розташуванні свинарських будівель у комплексах із поголів'ям від 10 тис. до 40 тис. свиней протягом години викидається до 6,05 кг пилу, до 14,4 кг аміаку і до 83,4 млрд. мікробних тіл. У комплексі на 10 тис. телят за одну годину взимку видаляється 103,9 млрд. мікробних тіл, 6,2 кг пилу, 23 кг аміаку, а одна тільки птахофабрика на 720 тис. голів птаха викидає в повітря протягом однієї години до 41,1 кг пилу, до 13,3 кг аміаку, до 1490 $м^3$ вуглекислого газу та до 174,8 млрд. бактерій. З комплексу на 2 тис. корів видаляється за годину 8,7 млрд. мікробних тіл, 0,75 кг пилу, 4,8 кг аміаку, 2058 кг вологи у вигляді аерозолів. Навіть на відкритих годувальних майданчиках практично у будь-який час року в зоні дихання тварин зміст пилу, мікробів та аміаку досить високий. На території ферм між приміщеннями концентрація їх значно нижче, оскільки більшість з них негайно видаляється конвекцією повітряних потоків вгору, частина осідає на землю (особливо біля вентиляторів), конструкції будівель, частина несеться вітром.

На тваринницьких фермах, птахофабриках джерелом НПР є також екскременти свиней, курей і т.п., у складі яких близько 20 % речовин, які містять білок та приблизно 80 % води [21].

Білок є не однорідною речовиною, а конгломератом азотовмісних органічних сполук. При їх розкладанні, що протікає за участі атомів азоту,

утворюються переважно аміак та аміни, а із сірки, що міститься у білку, утворюються сірчисті з'єднання, наприклад сірководень, меркаптани та дисульфіди. Крім того, з чистих сполук утворюються спирти, альдегіди, кетон та карбонові кислоти.

Такого роду речовини та групи речовин можуть бути присутніми у емісіях ферм та свинарників, де первинними джерелами запахів є гній і гнойова рідота, так, наприклад, при визначенні карбонільних сполук в розчині від промивки 250 м^3 повітря стайнових приміщень виявлено 22 альдегіди та кетон.

Таблиця 1.2 – Концентрація окремих компонентів у повітрі стайнових приміщень свиноферми

Компоненти	Концентрація, мг/м^3
1	2
Аміак	18
Сірководень	0,004
Скатол	0,003
Індол	0,003
Фенол	0,05
п-крезол	0,04

Продовження таблиці 1.2

1	2
Оцетова кислота	6,7
Пропіонова кислота	1,1
н- масляна кислота	0,7
ізо- масляна кислота	0,16
н- валеріанова кислота	0,88
с- валеріанова кислота	0,21
н-капронова кислота	0,01
изо-капронова кислота	0,004
енантова кислота	0,003
каприлова кислота	0,005

У работі [21] також наводяться дані про хімічний склад повітря хліва. Основні результати досліджень наведено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад повітря хліву

Хімічний компонент	Розкид значень концентрації, мг/м^3	Середня концентрація, мг/м^3
фенол	1,6-43	10
п-крезол	1,7-75	23
оцетова кислота	51-326	173
пропіонова кислота	22-290	109
п- масляна кислота	19-617	114
изо-маслянная кислота	2-78	26
п- валеріанова кислота	6-63	21
ізо- валеріанова кислота	6-92	25

Особливість цих викидів – це неприємно пахнучі речовини (НПР), які є органічними речовинами, завислими у повітрі. Викиди НПР не завжди перевищують норми ГДК, але легко помітні у повітрі за властивим їм специфічним запахом, тому їх усунення відбувається в незначних об'ємах.

1.3. Викиди в атмосферу харчових, переробних та мікробіологічних виробництв

На підприємствах переробки тваринницьких комплексів та, зокрема, на м'ясокомбінатах, утворюються викиди з дуже сильними запахами, що містять аміак, аміни, меркаптани, насичені та ненасичені жирні кислоти, альдегіди, кетон, феноли та інші вуглеводні.

Підприємства харчової промисловості, що переробляють сировину тваринного та рослинного походження, викидають у атмосферу газоповітряні суміші НПР, джерелами викидів яких є також виділення мясожирових цехів, термічні виділення ковбасних цехів, цехи технічних фабрикатів, а також залпові викиди при очищенні жироловок.

Різноманітність тваринної та рослинної сировини, а також особливості технологічних процесів, визначають відмінність в хімічному складі викидів, для кожного виду виробництва найбільш інтенсивні виділення НПР відбуваються при проведенні термічних процесів, таких як вариво, копчення, випарка та сушка. Окрім НПР викиди таких виробництв можуть містити також частинки продукту та конденсовані пари [22]. Найбільш неприємним запахом відрізняються газоповітряні викиди цехів із переробки відходів основного виробництва у м’ясокістне борошно.

Одним з основних технологічних процесів, що виділяє значну кількість НПР, є процес варива сировини у вакуумних казанах під тиском. При скиданні тиску, виділяється велика кількість пари з високою концентрацією НПР. Крім того, ці пари містять найдрібніші частки твердого продукту та крапельки жиру [23].

Склад викидів термічного виділення ковбасного цеху за даними [24] в мг/м^3 наведено у таблиці 1.4

Таблиця 1.4 – Викиди термічного виділення ковбасного цеху

Вид устаткування	Група речови				Сума органічних речовин	
	Нейтральна	Кислотна	Основна	Фенольна	Хроматографічний аналіз	Хімічний аналіз
Обсмажувальна камера	25,0-46,7	17,4-27,6	4,8-34,5	13,5-39,5	60,7-148,1	55,0-180
Коптильна камера	19,0-121	9,5-30,3	14,2-89,0	17,2-32,8	59,9-273,3	250
Авто-коптилка	20,2	12,5	4,8	13,3	50,8	100-380

Аналізуючі надані дані, очевидно, що у відпрацьованому коптильному димі переважає нейтральна група НПР, проте, разом із органічними сполуками присутня значна кількість неорганічних шкідливих домішок (аміак, сірководень) тих, що володіють неприємними запахом. Крім того, у викидах коптильних камер містяться тверді частинки, оксиди сірки та токсичні ароматичні сполуки. Склад викидів технологічного процесу отримання харчових жирів також містить НПР, які утворюються на стадіях екстракції жирів, дезодорації, підігрівання, тощо. Склад газоповітряних викидів виробництв жиркомбінату в мг/м^3 надано у таблиці 1.5.

У цехах із виробництва технічних фабрикатів НПР утворюються при висушуванні сировини (виділяються із соковими парами), зниженні тиску горизонтальних вакуумних казанів, відкритті та закритті завантажувальних кришок казанів, їх розвантаженні, просіюванні м'ясокісткового борошна та його зберіганні на складі.

Таблиця 1.5 – Склад викидів виробництв жиркомбінату [25], мг/м^3

Речовина	Варка господарського мила	Безреактивне розщеплювання жирів	Виробництво стеарину	Рафінація рослинної олії
акролеїн	0,9 - 5,9	60,0	1,6	сліди
ацетальдегід пропіоновий	3,3 - 16,3	92,0	-	-
альдегід	1,6	62,0	-	-
етанол	0,5 - 6,4	-	8,0	сліди
п-пропанол	3,0 - 10,4	-	4,8	сліди
ізопропанол	5,0	164,0	53,4	сліди
оцетова кислота	-	26,3	-	-
пропіонова кислота	-	95,7	-	-
масляна кислота	-	106,7	-	-
ізо-валернальная кислота	-	292,7	-	-
капронова кислота		225,0	-	-
Обсяги газових викидів виробництв, м^3/год	3000	5000	7200	540

При виробництві сухих кормів, технічного жиру, утворюються такі речовини, як аміак, сірководень, альдегіди, кетон, меркаптани та ін., що володіють неприємним запахом. Найбільш висока концентрація НПР в технологічних викидах випарних казанів (сокових парах), обсяг яких складає біля 10% всіх викидів даного виробництва.

Гази викидів мікробіологічних виробництв характеризуються наявністю широкого спектру одорантів, присутніх в них в незначних кількостях, але достатніх для відчуття неприємного запаху.

Слід зазначити, що на основних технологічних стадіях біотехнологічних виробництв може відбуватися надходження в навколишнє середовище так званого «біологічного чинника», основними джерелами якого є:

• аерозоль газоповітряних викидів від устаткування, ферментації стадій відділення та загущення біомаси, що містить живі клітини;

• аерозоль від сушильних установок, що містить інактивовані клітини;

• аерозоль на стадіях виділення з культуральної рідини екзометаболітів;

• продукти біосинтезу організмів на стадіях їх виділення з біомаси;

• стічні води виробництв, що містять живі, інактивовані клітини та продукти їх метаболізму.

Одоранти представлено продуктами метаболізму культур - продуцентів та супутньої мікрофлори, а також сполуками, які утворюються у процесах біологічної, термічної та окиснювальної деструкції біомаси.

У таблиці 1.6 наведено результати групового хімічного аналізу конденсатів газів різних мікробіологічних виробництв, що відходять.

Таблиця 1.6 – Результати групового хімічного аналізу викидів мікробіологічних виробництв

<table>
<tr><th rowspan="2">Група речовин</th><th rowspan="2">Відділення</th><th colspan="9">Вміст у викидах різних виробництв, мг/м^3</th></tr>
<tr><th>Хлор-тетра-циклі-на</th><th>Бо-веріна</th><th>Кор-могрі-зіна</th><th>Етно-бакте-ріна</th><th>Гігро-мідіна</th><th>Нео-міци-на</th><th>Моно-міци-на</th><th>Дендро-бацилі-на</th><th>Пені-цилі-на</th></tr>
<tr><td>1</td><td>2</td><td>3</td><td>4</td><td>5</td><td>6</td><td>7</td><td>8</td><td>9</td><td>10</td><td>11</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Нейтраль-на</td><td>Ферментація</td><td>3,2</td><td>0,7</td><td>1,5</td><td>2,6</td><td>7,2</td><td>0,43</td><td>1,1</td><td>0,8</td><td>25-102</td></tr>
<tr><td>Сушка</td><td>1,6</td><td>1,6</td><td>0,4</td><td>2,5</td><td>1,3</td><td colspan="4">Немає даних</td></tr>
</table>

Продовження таблиці 1.6

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Кислотна	Ферментація	7,2	0,4	1,4	11,1	1,3	0,34	0,57	0,7	2,4-69
	Сушка	1,2	0,9	0,5	3,4	0,3	Немає даних			
Фенольна	Ферментація	2,3	0,4	1,5	1,2	2,3	0,26	0,45	0,5	0,4-2,0
	Сушка	0,4	-	0,5	0,5	ОД	Немає даних			
Лужна	Ферментація	3,3	0,7	1,4	19,0	1,3	0,37	0,56	0,4	2-10
	Сушка	0	1,9	0,5	4,4	0	Немає даних			

1.4. Парфумерно-косметична промисловість

Парфумерно-косметична промисловість включає підприємства із виробництва синтетичних запашних речовин, парфумерних та косметичних виробів, парфумерної склотари, алюмінієвих туб, виробів з пластмаси.

Підприємства синтетичних запашних речовин (СЗР) виробляють продукцію тонкого органічного синтезу. У виробництві СЗР використовуються процеси окиснення, відновлення, етерифікації, конденсації, нітрації, омилення та низки інших.

Багато технологічних процесів проводяться у присутності розчинників, які не зазнають хімічних перетворень і є середовищем для взаємодії інших речовин. З продуктів реакції розчинник звичайно виділяється за допомогою ректифікації, часто під вакуумом. Таким же чином проводиться регенерація розчинників, що вживаються для екстракції і кристалізації.

Парфумерно-косметичні підприємства виробляють парфуми, одеколони, туалетне мило, креми, губну помаду, тіні, туші, пудру, лаки для нігтів, шампунь та ін.

Парфумерні рідини одержують із парфумерних композицій шляхом розчинення їх у спирті в реакторах. Одержані розчини витримуються у

відстійниках до визрівання, фільтруються та розливаються у парфумерну склотару.

Джерела виділення та склад забруднюючих речовин, що викидаються у атмосферу підприємствами галузі, наведено у таблиці 1.7. З таблиці 1.7 видно, що основними полютантами цієї галузі виробництва є речовини, які мають запах, тому питання щодо їх дезодорації також актуально.

Таблиця 1.7 – Питомі показники технологічних викидів в атмосферу від підприємств парфюмерно-косметичної промисловості

Найменування виробництва	Найменування забруднюючих речовин	Питомий викид	
		одиниця вимірювання	величина
1	2	3	4
Виробництво цитраля з ізопрена	Ацетон	кг/кг ізопрена	0,489
	Ізопрен		0,249
	Діметилвінілкарбоніл		0,085
	Толуол		1,069
	Соляна кислота		0,013
	Ацетилен		0,121
	Метанол		0,046
	Оцетовий ангідрид		0,046
Виробництво метанола	Спирт ізопропіловий	г/кг	0,81
	Ментол		25,3
	Тимол		6,17
	м-крезол, дікрезоли		75,9
	Пропилен		18,2
	Дініл		11,5
Виробництво іонона	Ацетон	кг/кг іонона	0,291
	Толуол		0,325
	Оцетова кислота		0,0017
	Неідентифіковані речовини по ацетону		0,046

Продовження таблиці 1.7

1	2	3	4
Виробництво парфумерних виробів (одеколони, духи та ін.)	Сума запашних речовин	кг/1000 шт. виробів	0,014
	Спирт етиловий		0,718
Виробництво шампуню	Запашні речовини	кг/1000 шт. флаконів	0,014
	Спирт етиловий		0,347
Виробництво кремів в тубах	Формальдегід	кг/1000 туб. кремів	0,00011
	Вуглеводні		0,215
	Запашні речовини		0,235

1.5. Комунально-побутовий сектор як джерело забруднення атмосфери одорантами

Не території великих міст в наслідок утворення побутових відходів (ТПВ) та комунально-побутових стічних вод джерелами НПР можуть бути продукти розкладання ТПВ, сміттєспалювальні заводи, каналізаційні та очисні споруди.

У товщі **твердих побутових відходів**, що складують на полігонах, під впливом мікрофлори відбувається біотермічний анаеробний процес розкладання органічних складових відходів. В результаті цього процесу утворюється біогаз, основну об'ємну масу якого складають метан та діоксид вуглецю. Разом з названими компонентами біогаз містить пари води, оксид вуглецю, оксиди азоту, аміак, вуглеводні, сірководень, фенол та у незначних кількостях інші домішки, що володіють шкідливою для здоров'я людини та навколишнього середовища дією. Кількісний та якісний склад біогазу залежить від багатьох чинників, зокрема, від кліматичних та геологічних умов місцерозташування полігону, морфологічного та хімічного складу відходів, умов складування (площа, об'єм, глибина поховання), вологості, щільності та ін., і підлягає уточненню у кожному конкретному випадку [26].

При спалюванні 1 т твердий побутовий відхід (ТБО) на **сміттєспалювальних заводах** утворюється 4-8 тис. $м^3$ димових газів, що

містять оксиди азоту і сірки, хлороводород та поліароматичні вуглеводні, хлорбензоли і важкі метали (ртуть, вісмут, свинець, кадмій, мідь та інші) [27]. В загальному випадку, димові гази сміттєспалювальних котлоагрегатів, що викидаються в атмосферу, є складною багатокомпонентною сумішшю, до складу якої входять оксиди сірки, азоту, вуглецю, альдегіди, кетон, граничні вуглеводні парафінового ряду, циклопарафіни, циклічні ароматичні вуглеводні, зокрема канцерогенні, а також важкі метали. Всього в димових газах котлоагрегатов ідентифіковано і кількісне визначено 27 інгредієнтів [28-29].

Об'єкти каналізаційної мережі традиційно вважаються джерелами викиду в атмосферу погано пахучих речовин (НПР). Так званий «запах каналізації» властивий очисним спорудам, насосним станціям, камерам гасіння та іншим об'єктам.

Проблема погано пахучих повітряних викидів у житлових зонах є слідством бурхливого розвитку сучасних міст. Зростання населення, розширення передмість, хаотичність міської забудови, обмеженість комплексного міського планування та законодавчого регулювання часто призводять до безпосереднього сусідства густозаселених житлових зон із раніше ізольованими об'єктами міської каналізаційної мережі.

Із зростанням впорядкування міст безперервно зростає і насиченість інженерними комунікаціями, зокрема каналізації. При цьому розміщення інженерних комунікацій здійснюється при мінімальних відстанях між ними і житловими будівлями.

Зростання населення призводить і до збільшення кількості стічних вод, що проходять через міську каналізацію. Зміна якості життя населення призвела до зміни складу стічних вод, що, у свою чергу, визначило зміну складу компонентів повітряних викидів каналізаційної мережі.

Аналіз компонентів повітряного викиду каналізаційної мережі підтверджує, що у формуванні викиду беруть участь декілька джерел хімічних сполук:

1. Продукти життєдіяльності мікроорганізмів (метан, сірководень, аміак, оцетова, олеїнова, стеаринова, міристинова, масляна та пропіонова кислоти, поліненасиченниє спирти).

2. Компоненти засобів побутової та особистої гігієни (лімонен, а-пінен, гептаналь, гептадеканол, нонаналь, гептаналь, октаналь).

3. Промислові розчинники (чотирихлористий етилен, дихлорметан, бензол, ксилол, толуол).

4. Компоненти ГСМ (парафіни нафти, насичені вуглеводні (пропан, бутан, пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ейкозан та їх похідні), органосилоксани, 2,5-пірролідіндіон).

5. Продукти розпаду пластичних мас (діоктілфталати і, можливо, стирол та а-метилстірол). При цьому, ціла низка із вказаних речовин володіють індивідуальним запахом, наприклад, нонаналь (пронизливий солодкуватий), октаналь (різкий жирний), гептаналь (різкий неприємний), пропіонова кислота (різкий неприємний), масляна кислота (запах згірклого масла), капронова кислота (неприємний) і т.д.

Таким чином, контроль повітряних викидів НПР на об'єктах каналізаційної мережі стає серйозною соціальною проблемою для міських властей.

1.6. Походження і хімічні властивості НПР

У газоповітряних викидах всіх зазначених у попередніх розділах виробництв виявлено одоранти різної хімічної структури, органічних речовин, що відносяться до різних груп.

Запах, як прояв певних ознак дії на людину, можливий унаслідок летючості хімічних сполук, тісно пов'язаних із тиском пари речовини а також їх розчинності у воді та розчинниках. Він відноситься як до органічних, так і до неорганічних сполук, число яких у порівнянні із органічними сполуками,

відносно мале. Класифікація органічних одорантів з інтенсивним запахом на групи речовин за Густом [30] наводиться на рис. 1.1.

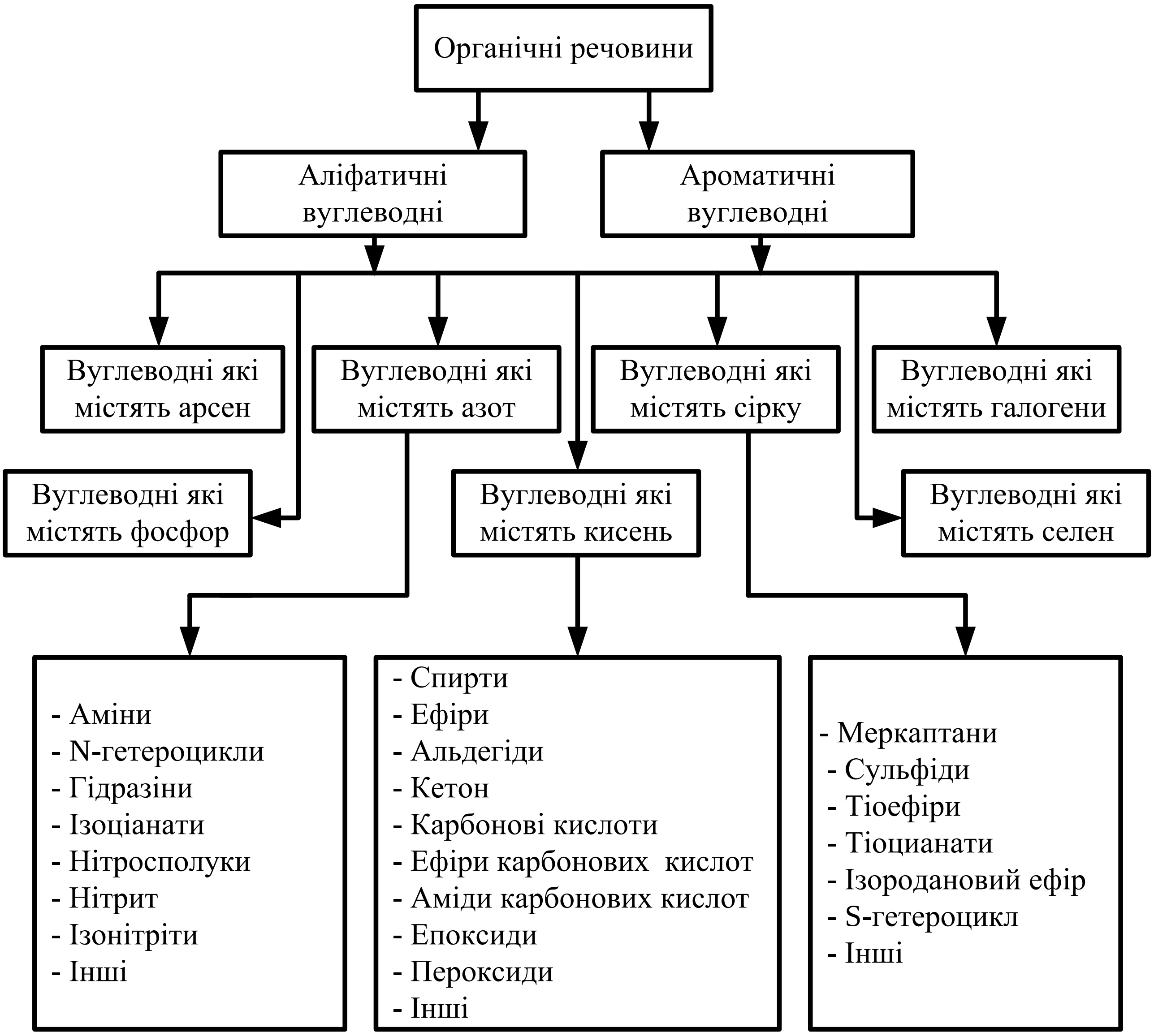


Рисунок 1.1. Розподіл органічних сполук з інтенсивним запахом за класами

Всюди, де ці речовини в процесі переробки і перетворень контактують з атмосферою можливий обмін речовин, що призводить до викиду НПР. У якій кількості за даних умов речовина випускає запах залежить від температури протікання процесу і температури навколишнього середовища, а також від процесів масопереносу, який визначається коефіцієнтами дифузії та швидкості перебігу потоків. Аналіз газової фази може дати правильне уявлення про сполуку, що володіє запахом.

Граничні концентрації, при яких виявляються запахи більшості одорантів, менше 1 нг/мл, а деяких – нижчий 0,1 нг/мл (10%), тобто, нижче за межу чутливості сучасних універсальних газохроматографічних детекторів.

Сприйняття запаху грунтується на виборчій реакції між летючими органічними сполуками та високоспеціалізованими нюховими клітками [31]. При цьому межа сприйнятності, граничне значення концентрації, при якій відчувається запах, для деяких речовин може бути дуже малим.

Інформаційний зміст сприйняття запаху характеризується трьома компонентами: якісним сприйняттям запаху, тобто видом запаху, кількісним сприйняттям запаху, його силою; дією запаху.

Вид запаху і його дія залежать від речовини та концентрації. Сила запаху логарифмічно залежить від концентрації.

На запах сприймаються речовини, які є летючими (молекулярна вага до 350 од.), гідрофільними і ліофільними.

Ці вимоги обумовлюються механізмом дії пахнучих речовин, які повинні бути зміссировани, принесені повітрям як газ-носій, потім вони можуть дифундувати в слизовій та ліпідній оболонках і викликати реакцію у рецепторі.

Запахи – це результат хімічних і біохімічних перетворень, які [32] можна класифікувати на 4 категорії:

– термічне розкладання органічних сполук (спалювання сміття, ливарне виробництво, сушка сировини та продуктів виробництва та ін.);

– анаеробне розкладання органічних речовин (продукти харчування, стічні воді, активний мул, біомаса та ін.);

– анаеробне розкладання тваринних продуктів (виробництво кров'яного, рибного або м'ясокісткового борошна і т.п.);

– утримання тварин (свинарник, птахофабрика та ін.).

Встановлено, що деякі сполуки з неприємнім запахом лужні, інші кислотні або нейтральні. Деякі добре розчиняються у воді (триметиламін), інші погано (тіофенол). Деякі полярні, інші ні.

Всі сполуки можуть бути окиснені до простих безпечних речовин, таких як SO_2, H_2O, CO_2 і N_2, термічним або каталітичним методом, в газовій фазі (наприклад, з озоном) або в рідкій з реагентами: аміачною водою, діоксидом хлора, перманганатами, лугами або кислотами. У таблиці 1.8 наведено перелік основних пахнучих речовин, класифікованих за хімічними властивостями, що дозволяє вибрати необхідну технологію і устаткування їх дезодорації.

Таблиця 1.8 – Класифікація одорантів за хімічними та фізичними властивостями [32]

Хімічна сполука	Формула	Молекулярна маса	Індекс дезодорації, або одиниця запаху (GE)	Гранична концентрація запаху
1	2	3	4	5
Бензол	C_6H_6	78	300	300 ч.млн
Толуол	$C_6H_5CH_3$	92	720	40 ч.млн
Ксилол	$C_6H_4(CH_3)_2$	106	360-18200	0,4-20 ч.млн
1,2,3,5-тетраметил-бензол	$C_6H_2(CH_3)_4$	134	136000	2 ч.млрд
Ізопропілбензол	$C_6H_5CH(CH_3)_2$	120	89600	40 ч.млрл.
Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	88	1900	50 ч.млрл
Тетилформіат	$HCOOCH_3$	60	300	2000 ч.млн
Ацетон	CH_3COCH_3	58	720	300 ч.млн
Тетилетилкетон	$CH_3COC_2H_3$	72	3800	30 ч.млн.
Метилізобутилкетон	$CH_3COCHCH(CH_3)_4$	100	1000	8 ч.млн
Метилізоатилкетон	$CH_3COCH_2CH_2CH(CH_3)_3$	114	75 100	70 ч.млрд
Етилізоамілкетон	$C_2H_5CO(CH_2)_2CH(CH_3)_2$	128	660	4 ч.млн.

Продовження табл. 1.8

1	2	3	4	5
Діізобутилкетон	$[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$	142	45	50 ч.млн.
Метилмеркаптан	CH_3SH	48	533000	35 ч.млрд
Етилмеркаптан	CH_3CH_2SH	62	289500000	2 ч.млрд.
Фенілмеркаптан	C_6H_5SH	110	940000	0,2 ч.млрд
Сірководень	H_2S	34	17000000	1 ч.млрд
Метилсульфід	$(CH_3)_2S$	62	2760000	0,1 ч.млрд
Фенилсульфід	$(C_6H_5)_2S$	186	14000	4 ч.млрд.
Діізопілсульфід	$[(CH_3)_2CH]_2S$	118	3,2	3,2 ч.млрд
Формальдегід	$HCHO$	30	5000000	1 ч.млн.
Ацетальдегід	CH_3CHO	44	4300000	0,3 ч.млн
Пропанол	CH_3CH_2CHO	58	3865000	0,08 ч.млн
Акролеін	$CH_2{=}CHCHO$	56	19300	20 ч.млн
Кротоновий альдегід	$CH_3CH{=}CHCHO$ -	70	125000	0,2 ч.млн
Фурфурол	C_4H_3OCHO	96	5260	0,2 ч.млн
Бензоальдегід	C_6H_5CHO	106	22000	5 ч.млрд
Мурашина кислота	$HCOOH$	46	2200	20 ч.млн.
Оцетова кислота	CH_3COOH	60	1500	2 ч.млн
Пропіонова кислота	CH_3CH_2COOH	74	112300	40 ч.млрд
Бутилова кислота	$CH_3(CH_2)_2COOH$	88	50000	20 ч.млрд
Валеріанова кислота	$CH_3(CH_2)_3COOH$	102	256300	0,8 ч.млрд
Капронова кислота	$CH_3(CH_2)_4COOH$	116	43900	6 ч.млрд.
Пеларгонова кислота	$CH_3(CH_2)_7COOH$	158	164000	0.7 ч.млрд
Метанол	CH_3OH	32	22	6000 ч.млн
Етанол	CH_3CH_2OH	46	11	6000 ч.млн
Пропанол	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	480	45 ч.млн
Бутанол	$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	74	120	5000 ч.млн
Пентанол	$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	88	368	10 ч.млн
Гексанол	$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	102	14300	0,09 ч.млн
Гептанол	$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	116	23100	0,06 ч.млн
Октанол	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	130	33000	2 ч.млрд
Деканол	$CH_3(CH_2)_8CH_2OH$	158	31000	6 ч.млрд
Фенол	C_6H_5OH	94	16	20 ч.млн
Крезол	$(CH_3)C_6H_4OH$	108	60-260	0,2-0,7 ч. млн
Метилацетат	CH_3COOCH_3	74	1100	200 ч.млн
Етилацетат	$CH_3COOC_2H_5$	88	1900	50 ч.млн
Пропилацетат	$CH_3COOC_3H_7$	102	1600	20 ч.млн
Бутилацетат	$CH_3COOC_4H_9$	116	1200	15 ч.млн
Аміак	NH_3	17	167300	55 ч.млн
Метиламін	CH_3NH_2	31	940000	3 ч.млн
Етиламін	$CH_3CH_2NH_2$	45	1445000	0j3 ч.млн
Бутиламін	$CH_3(CH_2)_3NH_2$	73	395000	0,3 ч.млн
Діметиламін	$(CH_3)_2NH$	45	280000	6 ч.млн
Діетиламін	$(C_2H_5)_2NH$	73	830000	0,3 ч.млн
Триетиламін	$(CH_3)_3N$	59	•193500	4 ч.млн

1.7. Аналіз способів очищення та дезодорації газоповітряних викидів

Складність проблеми дезодорації газоповітряних викидів обумовлена наступними причинами:

1. Низькою концентрацією НПР (менше гранично допустимої), через що застосовувати рекупераційні методи дезодорації із вилученням цільового компоненту для подальшого використання стає економічно недоцільно.

2. До складу викидів разом із НПР можуть входити водяна пара, а також аерозоль у твердій або рідкій фазах.

3. Важко оцінити ефективність дезодорації, оскільки вона в більшості випадків носить суб'єктивний характер.

Різноманіття джерел виділення НПР і умови виробництв обумовлюють вибір різноманітних методів дезодорації. З найбільш відомих методів дезодорації можна виділити наступні:

– термічний і термокаталітичний методи, що засновані на процесах деструкції і окиснення НПР киснем повітря, при підвищених температурах в газовому середовищі або на поверхні спеціального каталізатора;

– метод абсорбції, заснований на промивці газів рідкими поглиначами (вода, водні розчини лугів, кислот та інших хімічних окиснювачів);

– метод адсорбції заснований на поглинанні НПР твердими сорбентами, хімічними реагентами або спеціальними складами за атмосферних умов (температурах);

– газофазна обробка полягає у введенні у газоповітряні викиди потоку озону або спеціальних речовин, здатних нейтралізувати або маскувати неприємні запахи;

– біологічне очищення засноване на вловлюванні та нейтралізації НПР вологою масою або водною суспензією, що містить мікроорганізми.

Термічний і термокаталітичний методи вимагають великих капітальних вкладень та енерговитрат (витрата природного газу). Слід також наголосити на неекономічність обробки такими способами невеликих об'ємів газу з низькою

концентрацією забруднень, яка практично залишається без змін. Великі ж концентрації призводять до швидкої «втоми» каталізаторів.

Одним з найпоширеніших методів дезодорації газоповітряних викидів є абсорбований – особливо в тих випадках, якщо НПР добре розчиняються у воді або водних розчинах.

Одним з недоліків описаного методу, є утворення великої кількості забруднених стічних вод. Окрім цього, матеріали з яких виготовляють очисні установки для абсорбції, повинні бути корозійностійкими, оскільки розчини-абсорбенти в більшості випадків хімічно агресивні.

При використанні методу абсорбції вдаються до регенерації промивної води, яка включає такі способи:

1) Фізичний спосіб – відгонка легких фракцій, екстракція, дистиляція, ректифікація, упарювання.

2) Хімічний спосіб – використання перманганату, хлору, озону і т.д.

3) Біологічний спосіб – біохімічне окиснення абсорбованих забруднень.

Проте, застосування перших двох способів пов'язане з необхідністю використання складного енергоємного устаткування (наприклад, для озонування води) або з труднощами виділення утвореного в процесі абсорбції шламу. Крім того, окиснення хлором може призвести до небезпеки утворення хлорвмісних сполук (хлорфенол і т.д.) в промивній воді та емісії хлора, та ще, при нейтралізації кислотного або лужного абсорбенту існує небезпека повторного виділення забруднюючих речовин. Саме тому для регенерації абсорбенту надається перевага біологічному способу, перш за все, через менші виробничі витрати та відсутність вторинного навантаження на навколишнє середовище. У загальному випадку, біологічна регенерація абсорбенту є окремим випадком біотехнологічної дезодорації газоповітряних викидів.

Адсорбція не дозволяє проводити повну дезодорацію відпрацьованого повітря через деяку селективність адсорбуючої речовини. Крім того, виникає необхідність проводити десорбцію, що робить цей метод затратним.

З кінця 60-х років XX сторіччя почалися дослідження та розробки методів мікробіологічної дезодорації, в якій штучно використовуються процеси, що протікають в природі. Ці методи цікаві тим, що будучи порівняно дешевими, вони тривалий час забезпечують стабільну та високу ефективність дезодорації, прості в експлуатації та не призводять до вторинних забруднень. Ці способи можна розглядати як комбінацію двох способів, які використовують для дезодорації газоповітряних потоків та очищення стічних вод.

При мікробіологічному очищенні викидів, шкідливі компоненти вибірково утилізуються різними штамами мікроорганізмів, які можуть бути дисперговані в промивній рідині (абсорбенті) або іммобілізовані на поверхні насадок у вигляді біологічної плівки.

Завдяки здібності мікроорганізмів до адаптації, цей універсальний принцип використовується для утилізації широкого спектру забруднюючих речовин органічного походження, а також деяких неорганічних сполук, наприклад, аміаку, фосфорної кислоти, мінеральних солей і т.д.

Шляхом біохімічного окиснення в клітинах мікроорганізмів забруднюючі повітря речовини найчастіше розкладаються до вуглекислого газу та води.

Німецькими фахівцями накопичено найбільш успішний практичний досвід будівництва та експлуатації установок біологічного очищення газоподібних відходів. Порівняльний економічний аналіз [33] різних способів очищення газоподібних викидів (табл. 1.9) свідчить про те, що очищення та дезодорація викидів в біофільтрах та біоскруберах вимагає найнижчих капітальних та експлуатаційних витрат.

Ще наочніше переваги біотехнологічних методів детоксикації газоподібних викидів підтверджують результати аналізу, що наведено на рис. 1.2

Таблиця 1.9 – Порівняльні вартісні дані різних методів очищення газів

Спосіб очищення	Капітальні витрати, марки	Експлуатаційні витрати, марки /1000 $м^3$
Термічне спалювання	150000	1,4-1,7
Каталітичне окиснення	170000	1,3-1,5
Адсорбція	90000	0,5-1,0
Абсорбція	95000	0,8-1,0
Озонування	90000	0,4-0,6
Біоскрубер	85000	0,3-0,5
Біофільтр	70000	0,3-0,5

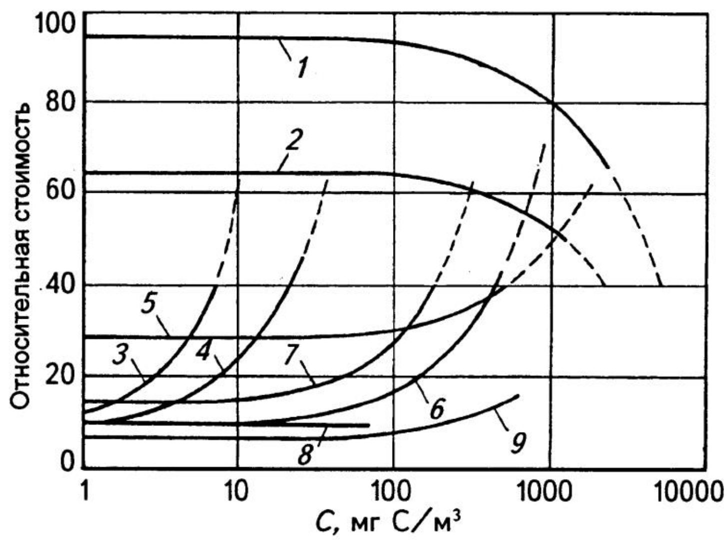


Рисунок 1.2. Залежність відносної вартості очищення газоповітряних викидів від концентрації вуглецю для різних установок продуктивністю 40000 $м^3$/ч: 1 – термічне допалювання (з теплообмінником); 2 – каталітичне допалювання (з теплообмінником); 3 – адсорбція (без регенерації використаного вугілля); 4 – адсорбція (з регенерацією активованого вугілля); 5 – адсорбція з термічним допалюванням; 6 – водяний скрубер; 7 – хімічний скрубер (двоступеневий); 8 – біоскрубер; 9 – компостний біофільтр

Крім того, сукупність параметрів та властивостей біологічного очищення газоподібних викидів дозволяє говорити про апаратну реалізацію цього процесу, не тільки як про технічно, але і про економічно вигідний природоохоронний захід

. РОЗДІЛ 2. Теоретичні основи процесу біологічного очищення і дезодорації газоповітряних викидів

Біологічні методи очищення повітря базуються на здатності мікроорганізмів руйнувати в аеробних умовах широкий спектр речовин і з'єднань до кінцевих продуктів, CO_2 и H_2O. Широко відома здатність мікроорганізмів до метаболізму аліфатичних, ароматичних, гетероциклічних, ациклічних і різних сполук вуглецю. Окрім органічних сполук мікроорганізми також утилізували аміак, окисляють сірчистий газ, сірководень і диметилсульфоксид. Існують дані про ефективне окиснення аеробними карбоксидобактеріями монооксиду вуглецю, що є одним з найбільш небезпечних повітряних забруднювачів. Представники роду *Nocardia* ефективно руйнують стеріни і ксилол; *Hyphomicrobium* – дихлоретан; *Xanthobacterium* - етан і дихлоретан; *Mycobacterium* – вінілхлорид. Найбільш широким спектром катаболічних шляхів характеризуються ґрунтові мікроорганізми. Так, тільки представники роду *Pseudomonas* здатні використовувати як єдиного джерела вуглецю, сірки або азоту понад 100 з'єднань – забруднювачів біосфери. Тому використання різних популяцій мікроорганізмів для дезодорації повітря є перспективним методом розробки економічних очисних споруд захисту біосфери. Розглянемо більш детально механізми деструкції та метаболізму антропогенних викидів живими організмами.

2.1 Механізм біотрансформації забруднюючих речовин

Здатність мікроорганізмів розщеплювати органічні сполуки встановлюється за співвідношенням повної біологічної потреби в кисні БПК до початку процесів нітріфікації і хімічної потреби в кисні ХПК, яка характеризує окиснення речовин до двоокису вуглецю і води. При відношенні БПК:ХПК > 50% речовини піддаються біохімічному окисненню [34].

Мікробіологічна утилізація компонентів забруднень вимагає, таким чином, активної популяції мікроорганізмів. Виходячи з цього, важливого значення набуває підбір культур мікроорганізмів для утилізації компонентів забруднень. Найчастіше використовується адаптований активний мул, біоплівка або бактерійні культури, наприклад, роду Pseudomonas і цвілеві гриби [35].

Оптимальні для певних завдань очищення популяції мікроорганізмів отримають шляхом селективного відбору природних штамів безпосередньо від джерела забруднень, оскільки в безпосередній близькості до джерела можуть мешкати штами, адаптовані саме для даного виду забруднень. Інакше виникає необхідність адаптації мікроорганізмів або активного мула до забруднень в ході якої організми пристосовуються до дії забруднення і починають виділяти ферменти для його руйнування.

Для підтримки своїх життєвих функції, а також для зростання, мікроорганізми потребують не тільки води, але і в численних елементах – вуглеці, азоті, фосфорі, кальції, магнії, сірці, залозі і інших мікроелементах, які беруть участь в синтезі різних ферментів, без яких неможливе руйнування забруднюючих речовин.

В основному, потреба у вуглеці мікроорганізми задовольняють за рахунок компонентів забруднень, а мікроелементів - за рахунок солей тих, що знаходяться в технологічній воді.

Співвідношення трьох найважливіших розчинених у воді елементів C:N:P, повинні як мінімум складати 100:5:1 [33].

Одним з позитивних моментів мікробіологічного методу очищення газів, є те, що біохімічні реакції проходять при нормальних температурах і атмосферному тиску. На відміну від хімічних методів, які в загальних випадках вимагають підвищених температури і тиску, мікробіологічний процес очищення викидів, є економним відносно витрат енергії процесом.

При цьому, виходять з того, що необхідний для мікробіологічного окиснення компонентів забруднення кисень є в газоповітряній суміші, яка

подається на дезодорацію, і може бути внесений в середу без великої витрати енергії.

Токсичні ксенобіотики знешкоджуються мікроорганізмами в навколишньому середовищі різними шляхами. Залежно від кінцевого результату перетворення тих або інших речовин розрізняють **повну деградацію** (мінералізацію, повну деструкцію), **неповну деградацію** (трансформацію, часткову мінералізацію, часткову деструкцію), **зв'язування поллютантов** або їх метаболітів з іншою речовиною – матрицею (полімеризація, кон'югація, конденсація).

Сполуки, які піддаються повній деградації, можуть використовуватися мікроорганізмами як джерело вуглецю і енергії або в процесах метаболізму. Повне руйнування стійких органічних забруднень відбувається, як правило, в результаті сумісної дії співтовариства організмів і абіотичних чинників. Мікробна мінералізація є найбільш ефективною і екологічно прийнятним способом видалення органічних ксенобіотиків з навколишнього середовища.

Термін **трансформація** (неповна, часткова деструкція) найчастіше використовують для позначення перетворень, які істотно змінюють, головним чином спрощують структуру органічної речовини, але не приводять до його повної деструкції. Трансформація органічних сполук може супроводжуватися частковою їх мінералізацією, наприклад, в результаті реакцій дезамінування, декарбоксилювання.

У мікробіології під трансформацією мають на увазі зміну органічних сполук під дією одного або декількох ферментів мікроорганізмів, що супроводжується накопиченням в середовищі продуктів трансформації, при цьому не відбувається синтезу речовин *de novo.*

При полімеризації (кон'югації) зберігається основна структура органічної сполуки і відбувається його скріплення з іншим з'єднанням з утворенням продукту з більшою молекулярною масою. Полімеризація спостерігається, наприклад, в ґрунті при гуміфікації і включенні зв'язаних залишків ксенобіотиків в ґрунтову матрицю.

В процесі біодеградації (мінералізації) розрізняють два етапи:

I – первинне біорозкладання, при якому молекула трансформується під дією мікроорганізмів з утворенням сполук, які не проявляють характерних властивостей трансформованої речовини (наприклад, токсичності).

II – повне біорозкладання – молекула ксенобіотика перетворюється на мінеральні речовини і продукти, пов'язані з нормальними метаболічними процесами мікроорганізмів.

Знешкодження токсичного забруднення в апараті, екосистемі, біоценозі або організмі приводить до детоксикації. Проте іноді в процесі біотрансформації нетоксична або малотоксична речовина набуває токсичних канцерогенних або мутагенних властивостей і може накопичуватися в навколишньому середовищі. В цьому випадку спостерігається процес токсифікації. Токсифікація властива неконтрольованим процесам, які відбуваються у природному середовищі під час перетворення складних сполук і кенобіотиків (наприклад, пестицидів), тому при проектуванні біологічних очисних споруд необхідно створювати умови за яких токсифікація не відбуватиметься.

Результат дії забруднення на живий організм визначається його властивостями, здатністю організму або біоценозу до адаптації, а обумовлений біодоступністю забруднюючих сполук.

Під **біодоступністю** розуміють здатність різних сполук піддаватися біотрансформації. Біодоступність визначається такими чинниками:

– генетичними властивостями організмів, які здійснюють трансформацію речовин, що поступають в організм;

– умовами навколишнього середовища, що впливають на швидкість перенесення сполук в організми або клітки;

– токсичністю сполук для організму-мішені;

– концентрацією забруднення.

Залежно від часу напіврозпаду $t_{1/2}$ хімічні сполуки класифікують на легко доступні ($t_{1/2}$ від 1 до 7 діб), помірно доступні ($t_{1/2}$ від 7 діб до 4 тижнів), важко доступні ($t_{1/2}$ від 4 тижнів до 6 мес), стійкі ($t_{1/2}$ від 6 міс до року).

В процесі біотрансформації ксенобіотика мікробною клітиною можна виділити п'ять стадій взаємодії ксенобіотика і організму (рис. 2.1) [36].

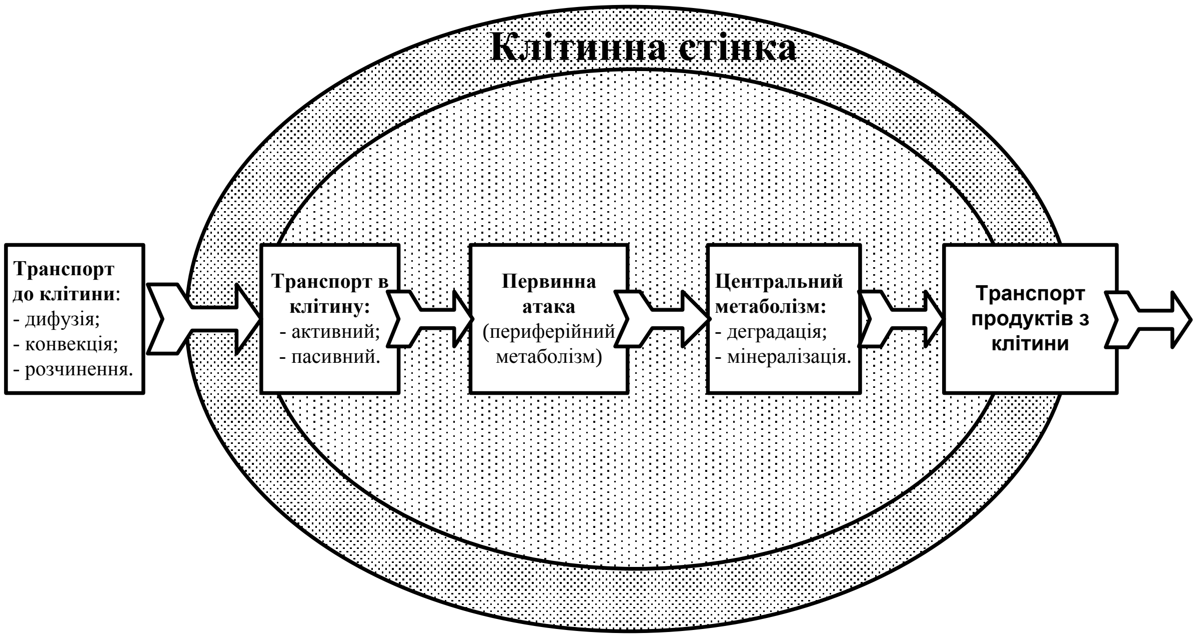


Рисунок 2.1. Основні стадії взаємодії органічного ксенобіотика і клітки (по із змінами)

1. Транспорт до клітини. Здійснюється в результаті розчинення, конвекції, дифузії, визначається зовнішніми чинниками і властивостями забруднюючої речовини. З різних фізико-хімічних властивостей органічних токсикантів для транспорту до клітин визначальну роль мають розчинність у воді і ступінь гідрофобності-гідрофільності їх молекул, які багато в чому визначають інтенсивність міграції забруднення в різних середовищах і ступінь накопичення його в організмах. Ця стадія може бути лімітуючою в трансформації полютантів при обмеженні перенесення речовин різними фізико-хімічними чинниками зовнішнього середовища. Як правило, біодоступність забруднень збільшується з підвищенням їх розчинності. Мікроемульсії

забруднень, що утворюються з поверхнево-активними речовинами, гліколіпідами і іншими амфіфільними сполуками, які синтезуються організмами або поступають в середу ззовні, можуть прискорювати надходження в клітку субстратів вуглеводневого типа, погано розчинних у воді.

2. Транспорт в клітини. Нейтральні молекули і гідрофобні сполуки, подібні н-алканам, ПАУ, ПХБ, галогенованим бензолам, проникають в ліпофільні клітинні мембрани. Швидкість дифузії цих речовин в мембранах в кілька разів вище, ніж у воді, тому для гідрофобних забруднень транспорт через мембрани не є лімітуючим. Проникаюча здатність органічних молекул через ліпофільні мембрани зростає із збільшенням вуглецевого ланцюга, числа метальних, етильних і фенільних груп і різко знижується за наявності в молекулах гідроксильних, карбоксильних і аміногруп.

Такі ксенобіотики, як 4-толуолсульфонат, 4-хлоробензоат, 2,4-дихлорфеноксиоцетова кислота, 2,4-діхлорофеноксипропіоновая кислота (діхлоропроп), можуть поступати в клітини живих організмів за допомогою систем активного перенесення.

Субстрат, що є нерозчинним високомолекулярним з'єднанням (наприклад, полімер), не може проникнути в клітку, в якій є ферментні системи для його трансформації. Стійкість мікроорганізмів до токсикантам може підвищуватися в результаті зниження ступеня проникності їх клітинної оболонки для токсикантів.

3. Первинна атака. Біохімічні перетворення забруднень, доступних для ферментних систем клітки, починаються з їх первинної атаки. Подальша послідовна трансформація органічного ксенобіотика в одну із сполук, яка потім вступає в основні (центральні) шляхи катаболічного або анаболічного обміну, відбувається в ході так званого підготовчого (периферійного) метаболізму. Мікроорганізми під впливом ферментів перетворюють природні і синтетичні речовини в так звані ключові з'єднання (вуглеводи, піруват, глюконат, інтермедіати циклу трикарбонових кислот, жирні кислоти, амінокислоти, пірокатехін і ін.) – речовини, з яких синтезуються необхідні компоненти клітки

і витягується необхідна для життєдіяльності енергія. Перетворення синтетичного з'єднання за допомогою ферментів, що не відносяться до ферментів підготовчого метаболізму, - дуже рідкісне явище.

4. Центральний метаболізм. Якщо органічний ксенобіотик перетворюється в інтермедіати, подібні жирним кислотам, дикарбоновим кислотам, пірувату, вони вступають в основний метаболізм і окиснюються. В оптимальному випадку забруднююча речовина може бути повністю мінералізована в ході центрального метаболізму.

5. Транспорт продуктів з клітки. Такі продукти, як CO_2, виводяться з клітин шляхом пасивного транспорту, дифузії. Активний транспорт кінцевого продукту з клітки можливий, якщо ксенобіотик мінералізується не повністю з утворенням токсичних продуктів. Активний транспорт з клітки продуктів неповної деградації ксенобіотиків мало відомий. Активні системи, що є у деяких мікроорганізмів, для виведення токсичних лікарських речовин і важких металів додають кліткам стійкість до цих сполук. Аналогічна система існує для транспорту толуолу з кліток бактерій, стійких до цього розчинника.

Ключовий чинник в біодоступності забруднення - його здатність вступати в реакції підготовчого і центрального метаболізму, яка, у свою чергу, визначається властивостями ксенобіотика і залежить від особливостей організму. Виявлений ряд закономірностей біохімічної доступності багатьох ксенобіотиків залежно від їх хімічної структури. Спостерігається така тенденція: чим складніша структура молекули ксенобіотика, тим менше доступна молекула для біодеградації, тим менше мікроорганізмів здатні до її утилізації. Наприклад, швидкість біодеградації насичених сполук, як правило, вище швидкості біодеградації ненасичених; аліфатичних вуглеводнів вище, ніж ароматичних сполук.

Здатність чужорідної речовини піддаватися первинній біохімічній атаці і подальшій трансформації залежить від генетичних особливостей живої клітини. Встановлено, що в природі постійно з'являються нові комбінації генетичного матеріалу. У генетичному потоці можливий випадковий обмін генетичним

матеріалом; як тільки відбувається вдала перестановка, «новий» мікроорганізм одержує селективну перевагу. Завдяки обміну генами мікроорганізми можуть швидко набувати властивостей, необхідних для деструкції нових для них речовин.

Центральний метаболізм (домен) клітки включає шляхи, загальні для більшості організмів. Вони розвивалися протягом мільярдів років, оптимізовані селекцією, відрегульовані і закріплені природним відбором. Приклади таких консервативних шляхів - цикл трикарбонових кислот, β-окиснення та ін. У цьому домені швидка еволюція маловірогідна.

Периферійний метаболізм (домен) – це початкові етапи метаболізму ксенобіотиків і інших субстратів. Для ферментів периферійного домена і особливо ферментів первинної атаки чужорідних речовин характерна широка субстратна специфічність. Тому мікроорганізми можуть атакувати і частково перетворювати найрізноманітніші за структурою сполуки. Ферменти периферійного (підготовчого) метаболізму, як правило, індукуються численними з'єднаннями, їх субстратами, або їх синтез і активність знаходяться під контролем ряду інших складних регуляторних механізмів. Шляхи метаболізму в периферійному домені відрізняються великою гнучкістю, оскільки вони трансформують різноманітні сполуки, які потім залучаються до центрального домена. Тому шляхи метаболізму в периферійному домені характеризуються швидким обміном генетичним матеріалом між популяціями мікроорганізмів, перегрупуванням сукупної послідовності і рекомбінацією великих ділянок ДНК. Комбінація консервативного центрального метаболізму з пластичним периферійним дозволяє мікроорганізмам постійно адаптуватися до нових субстратів і умов навколишнього середовища.

Методами генної інженерії можна створювати генетично модифіковані мікроорганізми і конструкції із зміненим периферійним метаболізмом. Молекулярна генетика оптимізує біодеградуючі здібності мікроорганізмів, створює нові можливості і шляхи метаболізму в результаті збірки різних катаболічних сегментів з різних мікроорганізмів.

Багато синтезованих ксенобіотиків подібні за хімічними властивостями природним речовинам-аналогам. Біотрансформація таких забруднень здійснюється так само, як і їх природних аналогів. Так, біодеградація галогенвміщуючих органічних речовин протікає за шляхами катаболічного розпаду їх негалогенованих аналогів, але з меншою швидкістю.

Процес руйнування складних органічних сполук відбувається в певній послідовності і у присутності каталізаторів цих реакцій – ферментів, які виділяються клітинами бактерій. Ферменти – складні білкові з'єднання (молекулярна маса досягає сотень тисяч і мільйонів), прискорюючи біохімічні реакції. Ферменти бувають одно- і двокомпонентні. Двокомпонентні ферменти складаються з білкової (апофермент) і небілкової (кофермент) частини. Каталітичною активністю володіє кофермент, а білковий носій збільшує його активність.

Розрізняють ферменти, що виробляються бактеріями для позаклітинного розщеплювання речовин – *екзоферменти,* і внутрішні травні ферменти – *ендоферменти.*

Особливість ферментів полягає в тому, що кожний з них каталізує тільки одне з багатьох перетворень. Існують шість основних ферментних класів: *оксиредуктази, трансферази, гідралази, ліази, ізомерази* і *лігази.* Для руйнувань складної суміші органічних речовин необхідно 80-100 різних ферментів, кожний з них має свою оптимальну температуру, вище за яку швидкість реакції падає.

Процес біологічного окиснення складається з безлічі ступенів і починається з розщеплювання органічної речовини з виділенням активного водню. У цьому процесі особливу роль грають ферменти класу оксиредуктази: дегідрогеназа (що віднімають водень від субстрату), *каталази* (що розщеплюють перекис водню) і *пероксидази* (що використовують активований перекис для окиснення інших органічних сполук).

Існують речовини, які підвищують активність ферментів - *активатори* (вітаміни, катіони Ca^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}), і *інгібітори,* що надають протилежну дію (наприклад, солі важких металів, антибіотики).

Ферменти, які постійно присутні в клітинах, незалежно від субстрату, називаються *конститутивними.* Ферменти, які синтезуються клітками у відповідь на зміну зовнішнього середовища, називаються адаптивними. Саме ці ферменти необхідні для біологічної очистки газів тому перед використанням мікроорганізми адаптуються у певному середовищі за понижених концентраціях забруднюючих речовин. Термін адаптації складає від декількох годин до сотень днів.

Сумарні реакції біохімічного окиснення в аеробних умовах можна схемний представити так [37]:

$$C_xH_yO_zN + O_2 \xrightarrow{ферменти} CO_2 + H_2O + NH_3 + \Delta H; \qquad (2.1)$$

$$C_xH_yO_zN + NH_3 + O_2 \xrightarrow{ферменти} C_5H_7NO_2 + CO_2 + H_2O + \Delta H; \qquad (2.2)$$

$$C_5H_7NO_2 + O_2 \xrightarrow{ферменти} NH_3 + CO_2 + H_2O + \Delta H; \qquad (2.3)$$

$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{ферменти} HNO_2 + O_2 \xrightarrow{ферменти} HNO_3, \qquad (2.4)$$

де $C_xH_yO_zN$ – всі органічні речовини;

$C_5H_7NO_2$ – умовна формула клітинної речовини бактерій;

ΔH – енергія.

Реакція (2.1) показує характер окиснення речовини для задоволення енергетичних потреб клітки *(катаболічний процес),* реакція (2.2) – для синтезу клітинної речовини *(анаболічний процес).* Витрати кисню на ці реакції складають $БПК_{повне}$. Реакції (2.3) і (2.4) характеризують перетворення клітинної речовини в умовах нестачі живильних речовин, коли для задоволення енергетичних потреб мікроорганізми розкладають свою біомасу. Загальна витрата кисню на всі 4 реакції приблизно удвічі більша, ніж на (2.1) і (2.2).

Велика кількість біохімічних реакцій відбувається за допомогою коферменту А (або КОА, КоА-SH, кофермент ацилування). Кофермент А є похідним b-меркаптоетиламіду пантотенової кислоти і нуклеотиду – адено-зін-

3,5-дифосфата ($C_{21}H_{36}O_{167}P_{3}S$) з молекулярною масою 767,56. КОА активує карбонові кислоти, утворюючи з ними ацилпохідні КОА.

Легко окислюються бензойна кислота, етиловий і аміловий спирти, гліколі, гліцерин, анілін, складні ефіри і ін. Погано окислюються нітросполуки, «жорсткі» ПАВ, трьохатомні спирти і ін. Наявність функціональних груп збільшує здібність до біологічного руйнування з'єднань в такій послідовності:

$$—CH_3; —OOCCH_3; —CHO; —CH_2OH; —CHOH; —COOH; —CN;$$
$$—NH_2; —OHCOOH; — SO_3H. \quad (2.5)$$

Механізм трансформації забруднюючих речовин складається із послідовності різноманітних реакцій: окиснення, відновлення, де галогенування, деградації.

Реакції окиснення. Для багатьох з'єднань присутність або відсутність кисню - вирішальний чинник залучення їх в центральні метаболічні процеси організмів.

При аеробному окисненні підготовчий метаболізм ряду ксенобіотиків починається з реакцій включення кисню (гідроксилювання) в молекулу субстрата (табл. 2.1). Ці реакції каталізують монооксигенази і діоксигенази. Особлива роль належить монооксигеназам із змішаною функцією – комплексу мембрано-зв'язаних ферментів, що окисляють субстрати унаслідок активації молекулярного O_2 з використанням відновних еквівалентів піріціннуклеотидів.

Таблиця 2.1 – Ферментативні реакції окиснення за участю кисню

Біологічне активування кисню	Кількість електронів	Процес	Ферменти
1. $O_2 + R \rightarrow RO_2$	0	Фіксація кисню	Діоксигенази
2. $O_2 + R + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow R\text{-}OH + H_2O$	2	Гідро-ксилювання	Оксидаза змішаних функцій (монооксигенази)
3. $O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + 2H^+ + \bar{e} \rightarrow H_2O_2$	2	Дисмутація	Супероксид-дісмутази
4. $O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O$	4	Дихання	Цитохромоксидази

Примітка: R – органічний субстрат.

Так, наприклад окиснення вуглеводнів описується складною схемою:

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{ферменти} C_3H_4O_3 \xrightarrow{ферменти} CH_3 - CO - S - KoA \longrightarrow ЦТК \longrightarrow CO_2 + H_2O.$$

Цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса. цикл лимонної кислоти. ЦТК) складається з наступної послідовності реакцій. Ацетіл-КоА під дією ферменту конденсується з шавелево-оцетовою кислотою, утворюючи лимонну кислоту, яка під дією ферменту ізомері-зуєтся в цис-аконітову кислоту, а потім в ізолимонну кислоту, яка піддається окислювальному декарбоксилюванню. Цей процес протікає в дві стадії: спочатку відбувається дегідрування ізолимонної кислоти з утворенням щавлево-янтарної кислоти, яка потім декарбоксилюється, перетворюючись на кетоглутарову кислоту. Далі відбувається окислювальне декарбоксилювання кетоглутарової кислоти і утворюється сукциніл-КоА, який перетворюється на вільну янтарну кислоту. Далі йде дегідрування янтарної кислоти з утворенням фумарової кислоти, яка перетворюється на яблучну кислоту. Після дегідрування виникає щавлево-оцетова кислота, яка може знову конденсуватися з ацетіл-КоА.

Метан окиснлюється за схемою:

$$CH_4 \longrightarrow CH_3OH \longrightarrow HCHO \longrightarrow HCOOH \longrightarrow CO_2 . \qquad (2.6)$$

Етиловий спирт мікроорганізми перетворюють на оцетову кислоту, яка після реакції з ацетіл-КоА включається в ЦТК:

$$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_3CHO \rightarrow CH_3COOH \rightarrow Ацетіл - КоА \rightarrow ЦТК \rightarrow CO_2 + H_2O .$$

Процес окинення вуглеводнів відбувається таким чином:

$$\begin{aligned} &CH_3(CH_2)_nCH_3 \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2OH \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_2O \rightarrow \\ &\rightarrow \beta - окиснення \rightarrow Ацетіл - КоА \rightarrow ЦТК \rightarrow CO_2 + H_2O \end{aligned} \qquad (2.7)$$

Розрізняють три типу розриву ароматичного кільця. за першим типом кільце розривається між двома сусідніми гідроксильованими атомами вуглецю. За цим шляхом розпадаються фенол, бензойна кислота, нафталін, фенантрен, антрацен і ін.

Другий шлях розриву – це розрив зв'язку між гідроксильованим і негідроксильованим вуглецевими атомами.

Третій шлях характеризується розривом кільця між гідроксильованим атомом вуглецю і атомом вуглецю, до якого приєднана карбоксильна або інша група.

Сірчані і тіонові бактерії, які за сприятливих умов можуть розвиватися в процесі біологічного очищення, окисляють такі речовини, як сірка, сірководень, тіосульфату, політіонати і ін. Кінцевою стадією перетворень є сірчана кислота або сульфати:

$$HS^- \rightarrow S \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \qquad (2.8)$$

або

$$HS^- \rightarrow S_2O_2^{2-} \rightarrow S_2O_3^{2-} \rightarrow S_2O_5^{2-} \rightarrow S_2O_7^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} \qquad (2.9)$$

Реакції відновлення. Реакції відновлення, як правило, протікають в анаеробних умовах. При цьому мікроорганізми можуть використовувати багато ксенобіотиків в якості кінцевих акцепторів електронів на початкових стадіях деградації.

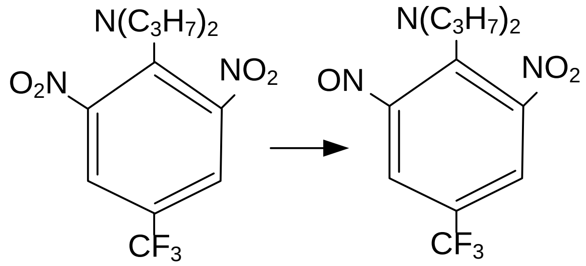
До реакцій відновлення відносяться відновлення альдегідів і кетонів в спирти (під дією алкогольдегідрогеназ); відновлення ароматичних нітро-,

нітрозо- і азогруп; в цьому випадку можливо утворення продуктів з аміно-, гидроксиламіно- або нітрозогрупами.

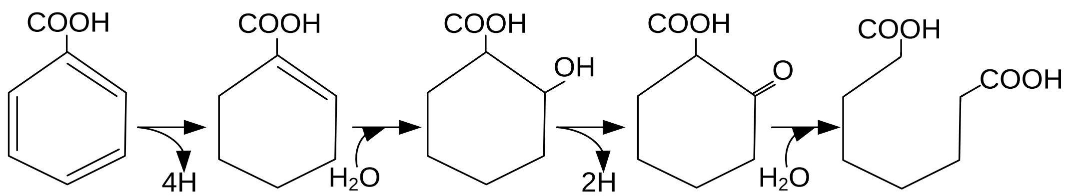
Нітрогрупи відновлюються мікроорганізмами як в анаеробних, так і в аеробних умовах. У відновленні беруть участь нітроредуктази. Вони функціонують у присутності NADH. Нітроредуктазна система неспецифічна і може відновлювати нітрогрупу різних сполук. Одна і та ж нітроредуктаза з бактерії р. *Nocardia* каталізує всі три ступені реакції відновлення нітрогрупи динітробензолу. Наприклад, нітробензойна кислота при відновленні за участю нітроредуктаз перетворюється на амінобензойну, 2,4-динітрофенол – в 2-нітро-4-аміно- і 2-аміно-4-нітрофенол, нітротолуоли – в амінотолуоли, тринітротолуол – в моно- і діамінонітротолуоли.

У грунті і мулі нітроароматичні сполуки здатні відновлюватися до аміносполук поверхнево-зв'язаними формами Fe(II), що окислюються до Fe(III).

При частковому відновленні нітрогрупи утворюються нітрозосполуки, які володіють мутагенними і канцерогенними властивостями, що є небезпечним для навколишнього середовища. Так, з пестициду трифлураліну утворюються мутагени – нітрозопохідні, у зв'язку з чим пестицид заборонений:



У анаеробних умовах мікроорганізми здатні відновлювати подвійні зв'язки ароматичних циклів з подальшим розщеплюванням кільця. Наприклад, відновний шлях підготовчого метаболізму бензойної кислоти за участю *Rhodopseudomonas palustris* протікає таким чином:



До реакцій відновлення відносяться наступні реакції:

– відновлення органосульфонатної групи до сульфідної;

– розщеплення дісульфідів (R-S-S-R_1) з утворенням тіолів;

– відновлення подвійних і потрійних зв'язків в насичені;

– дегідроксилювання;

– відновні процеси при розкладанні діоксинів за участю таких органічних донорів електронів, як жирні кислоти;

– відновлення алкенів і алкинів гідруванням ненасичених зв'язків;

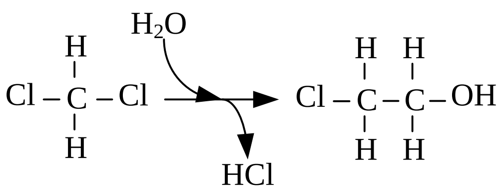
– відновлення атомів із змінною валентністю з одночасним їх метилуванням: $As^{5+} \rightarrow As^{3+}$, $Se^{6+} \rightarrow Se^{4+}$. $As_2O_3 \rightarrow As(CH_3)_3$, $Hg \rightarrow Hg\ (CH_3)_2$ тощо.

У анаеробних умовах кінцевими продуктами деградації багатьох органічних ксенобіотиків є CH_4 і CO_2.

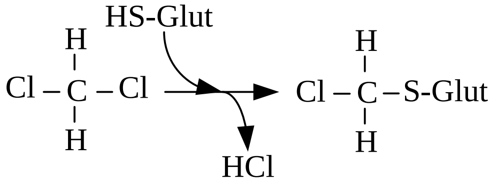
Дегалогенування – важливий етап деградації багатьох пестицидів, хлорованих ароматичних кислот і вуглеводнів. Враховуючи широку поширеність галогенорганічних ксенобіотиків, дегалогенування має важливе екологічне значення.

Зв'язки галогенів з вуглецем розщеплюються специфічними ферментами (дегалогеназами) або спонтанним дегалогенуванням нестабільних інтермедіатів. Ферменти з ослабленою субстратною специфічністю можуть також каталізувати конверсію галогенованих аналогів і дегалогенування. Можливі 7 реакцій, що ведуть до дегалогенування:

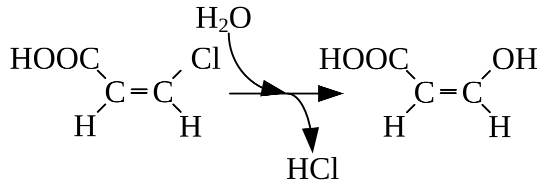
1. Гідролітичне де галогенування



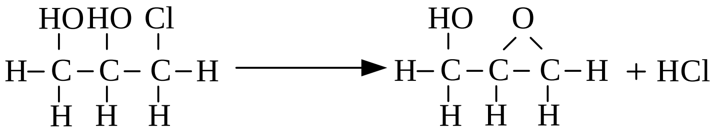
2. Заміщення глутатіоном



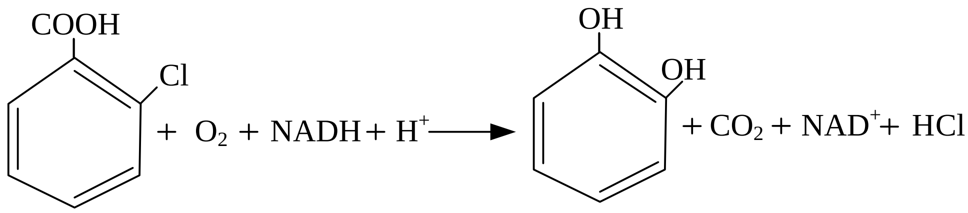
3. Гідратація



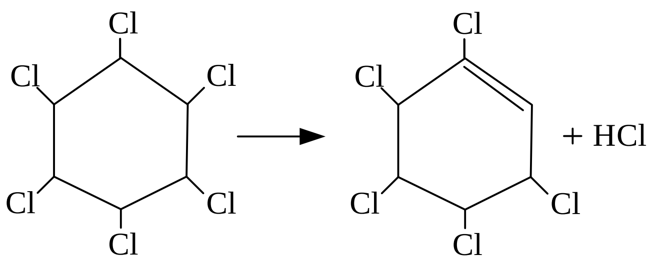
4. Внутрішньомолекулярне заміщення



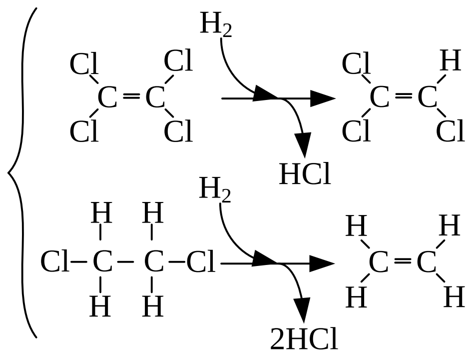
5. Оксигенолітичне дегалогенування



6. Дегідрогалогенування



7. Відновне дегалогенування



У деяких мікроорганізмів ферменти, що каталізують гідролітичне дегалогенування жирних кислот, не здатні каталізувати відщеплення галогену від ароматичних галогенвміщуючих з'єднань.

При відновному дегалогенуванні, що протікає за відсутності кисню, атом галогену заміщається воднем. Спостерігаються також реакції приєднання (скріплення) і гідролітичного відновлення. Гідролітичне відновлення спостерігається при конверсії двох тетрахлорметанів до монооксиду вуглецю і мурашиної кислоти, в реакціях скріплення двох молекул хлористого метилу з утворенням етану і HCl.

Відновне дегалогенування можливо у багатьох мікроорганізмів: бацил, ентеробактерій, псевдомонад, мікрококів, артробактерів, нокардій, стрептоміцетів, дріжджів, цвілевих грибів, водоростей. Найінтенсивніше воно протікає в анаеробних умовах, спостерігається і при доступі кисню; в цьому випадку воно супроводжується дегідрогалогенуванням (утворенням подвійного зв'язку).

Окислювальне дегалогенування здійснюється монооксигеназами. При деградації ароматичних з'єднань за цей процес можуть відповідати монооксигенази, гидроксилуюче ароматичне кільце негалогенованих субстратів цих ферментів.

Реакції деградації приводять до утворення простих з'єднань з складних сполук; протікають як в аеробних, так і в анаеробних умовах при участі в основному гідролітичних ферментів, а також ряду окислювальних ферментів в реакціях оксигенування і диоксигенування. Вони мають важливе значення для розкладання багатьох ксенобіотиків: пестицидів, ПАВ, азот- і сірковмісних з'єднань, а також для делігніфікації деревини, при очищенні стічних вод і переробці відходів. До цих реакцій відносяться:

• гідроліз ефірів – початковий етап деградації багатьох пестицидів, фосфорорганічних з'єднань, а в природі – алкалоїдів атропіну, кокаїну та ін.;

• гідроліз фосфатних і поліфосфатних груп; у природних середовищах протікає при деградації залишків нуклеїнових кислот, похідних нуклеотидів;

• гідроліз амідів, гідразидів і нітрилів (амідазами, позаклітинними гідролазами мікроорганізмів);

• деалкілування, при якому віддаляються (у мікросомах) алкільні групи, зв'язані з O, S, N. В результаті утворюються феноли, аміни і тіоли;

• розщеплювання кільцевих структур (аліциклічні і гетероциклічні з'єднання) при біодеградації грибами лігніну і інших природних полімерів.

В результаті ферментативного гідролізу, як правило, підвищується розчинність ксенобіотика у воді і полегшується його доступ для подальшої мікробіологічної трансформації. Більшість з цих реакцій каталується позаклітинними ферментами гідролазами, внаслідок чого істотно прискорюється транспорт субстрату в клітину.

2.2 Чинники, що впливають на ефективність біологічного очищення і дезодорації викидів

При заданому ступені очищення основними чинниками, що впливають на швидкість біохімічних реакцій, є концентрація потоку, вміст кисню в стічній воді, температура і pH середовища, зміст біогенних елементів, а також важких металів і мінеральних солей.

Життєдіяльність мікроорганізмів і інтенсивність обмінних процесів залежать і від хімічного складу середовища незаселеного. До найважливіших хімічних чинників відносяться pH, сумарна концентрація органічних і неорганічних речовин, наявність токсичних з'єднань.

Концентрація водневих іонів (pH) істотно впливає на розвиток мікроорганізмів. Більшість бактерій віддають перевагу середовищу із значенням pH, близьким до нейтрального (6,5-7,5). Проте деякі види бактерій добре ростуть в лужному або кислішому середовищі. Суперечки бактерій стійкіші до змін pH, чим вегетативні клітки. У більшості еукаріот (гриби і дріжджі) оптимальне значення pH 4-6. Мінімум pH для дріжджів складає 3, для грибів – 1,5; максимум для дріжджів – 8,5, для грибів – 10, тобто гриби можуть розвиватися в ширшому діапазоні значень pH, чим дріжджі.

Якщо pH не відповідає оптимальній величині, то мікроорганізми не можуть нормально розвиватися навіть за наявності всіх необхідних живильних речовин, оскільки pH робить великий вплив на активність ферментів клітки і проникність її стінок.

Для бактерій кисле середовище небезпечніше, чим лужна. Особливо несприятливе кисле середовище для розвитку гнильних бактерій, оптимальне значення pH яких лежить в слаболужній області 7,5–7,7. Ця обставина використовується при консервації продуктів шляхом маринування або квашення. При маринуванні до продукту додають оцетову кислоту, при квашенні створюють умови для розвитку молочнокислих бактерій, створюючих кислоту і тим самим перешкоджаючих розвитку гнильних бактерій.

Багато хімічних сполук володіють антимікробною дією; при цьому одні тільки затримують розвиток мікробів, інші – володіють *мікробоцидними* (викликають загибель мікробів) властивостями. Такі з'єднання звичайно називають отрутами. Проте абсолютних отрут не існує, і ступінь їх дії на мікроорганізми залежить від концентрації, тривалості контакту і виду мікробів. Багато отрут в дуже малих концентраціях надають навіть стимулюючу дію, підвищуючи біохімічну активність мікроорганізмів. Серед неорганічних речовин мікробоцидним ефектом володіють солі важких металів і такі окислювачі, як хлор, озон, бром, йод. З'єднання срібла, ртуті і міді навіть в малих концентраціях проявляють мікробоцидну дію. Серед токсичних металів є метали, необхідні для нормальної життєдіяльності мікроорганізмів. Наприклад, мідь при концентрації більше 0,5 мг/л токсична для більшості мікроорганізмів, але як мікроелемент необхідна їм. Кобальт і залізо – також постійні компоненти живої матерії, але концентрація кобальту більше 1 мг/л вважається токсичною. За ступенем токсичності для мікроорганізмів можна розташувати важки метали так:

$Sb > Ag > Cu > Hg > Co > Ni > Pb > Cr^{3+} > V > Cd > Zn > Fe$.

Мікробні отрути використовують для знезараження різних матеріалів, придушення небажаних біохімічних процесів. Мікробоцидна дія сильних

окислювачів (хлорного вапна, озону) лежить в основі широко вживаних методів знезараження питних і стічних вод (хлорування, озонування).

Сильними отрутами для мікробів є і деякі органічні сполуки: феноли, спирти, формалін і т.д. Механізм дії антимікробних з'єднань неоднаковий: одні (окислювачі, феноли, ПАВ, іони водню) впливають на функцію прикордонних структур клітки, викликаючи її пошкодження; інші (важкі метали, ціаніди, деякі окислювачі, спирти) порушують структуру і функції білків, зокрема ферментів; треті, проникаючи в клітку, здатні реагувати з ДНК (азотиста кислота, деякі антибіотики, окисел етилену).

Активна життєдіяльність мікроорганізмів обмежується температурами, лежачими в області від -2 ^{o}C (або нижче в середовищах з високим осмотичним тиском) і приблизно до +80 ^{o}C. У цьому температурному інтервалі вода знаходиться в краплинно-рідкому стані, тобто в доступній для мікроорганізмів формі. Зростання кожного виду мікроорганізмів може відбуватися в певному температурному інтервалі, обмеженому мінімальною і максимальною для даного вигляду температурами.

Мінімальна – це температура, при якій мікроорганізми не ростуть, але і не гинуть; при температурі нижче за мінімальну мікроби переходять в стан *анабіозу* (стан крайнього уповільнення процесів життєдіяльності), з якого знову виходять при підвищенні температури.

Максимальна – це найвища температура, при якій ще можливе зростання і розвиток мікроорганізмів; при подальшому підвищенні температури мікроби гинуть із-за коагуляції білків.

Оптимальна – найбільш сприятлива температура для життєдіяльності мікробів в цьому інтервалі. Це температура максимальної активності ферментів, при якій якнайповніші виявляються всі функції мікроорганізмів. Для кожного мікроорганізму оптимальна температура визначається сумарним впливом температури на безліч ферментативних реакцій, що відбуваються в клітці цього мікроорганізму.

За відношенням до температури мікроорганізми діляться на три групи:

1) *Психрофіли* або холодолюбиві (від греч. *psyhria* – холод, *phileo* – люблю). Серед них є облігатні форми, що ростуть в діапазоні температур від –2 до 20 ºС з оптимумом 5–15ºС, і факультативні психрофіли, що розвиваються в ширшому температурному інтервалі – від мінусових температур до 30–35 ºС. Для них оптимальною є температура 20–25 ºС. Здатність психрофілов інтенсивно розвиватися при низьких температурах пояснюється низьким температурним оптимумом дії їх ферментів. Живуть такі мікроби в північних морях (морські бактерії), в грунтах холодних країн, в холодильних установках.

2) *Термофіли* – теплолюбиві мікроорганізми. Температурний діапазон розвитку облігатних термофілов від 30 до 80 ºС з оптимумом 50–60 ºС. Факультативні термофіли здібні до зростання і при 25 ºС, і при 60–65 ºС. Для них оптимальна температура близько 55 ºС. Особливість факультативних термофілов полягає в їх здібності до метаболізму мезофільного і термофільного типів. Ендо- і екзоферменти, а також всі білки термофілов володіють незвичайними термостійкістю. Термофіли досить широке поширені в природі. Вони можуть мешкати в гарячих джерелах, в грунтах і водоймищах жарких країн, в кишечнику людини і тварин. Термофіли зустрічаються в продуктах, що пройшли теплову обробку (у консервному, цукровому і ін. виробництвах). До термофілам і психрофілам відносяться в основному бактерії.

3) *Мезофіли* розвиваються в інтервалі температур від 10 до 50 ºС. Оптимальна температура для них 25–37 ºС. До мезофільних мікроорганізмів відносяться більшість бактерій, простих, грибів. У цю ж групу включені і всі патогенні для людини і теплокровних тварин організми. Збудниками псування харчових продуктів, харчових отруєнь і захворювань в основному є мезофіли.

Здатність розвиватися при певній температурі слід відрізняти від здатності переносити ту або іншу температуру. Так, багато мікроорганізмів при температурі нижче за нуль зберігають життєздатність тривалий час, але їх активна життєдіяльність припиняється. Суперечки багатьох бактерій не гинуть навіть при температурі кипіння рідкого водню (–252 ºС).

Згубна дія високих температур пов'язана з денатурацією білків. На

температуру денатурації білка сильно впливає вміст в ньому води. Чим менше води в білці, тим більше високі температури необхідні для його згортання. Тому молоді вегетативні клітки, багаті вільною водою, гинуть при нагріванні швидше, ніж старі, частково зневоднені. Висока термоустойчивость суперечка також обумовлена малим вмістом в них вільної води, оскільки велика частина води знаходиться в суперечках в зв'язаному стані. Оберігає суперечки і багатошарова труднопроніцаємая оболонка.

Більшість мікроорганізмів добре ростуть в темноті. Виняток становлять фотосинтезуючі мікроорганізми, що використовують енергію Сонця для синтезу органічних речовин з CO_2. Пряме сонячне світло згубне для мікроорганізмів. *Мікробоцидна* його дія обумовлена головним чином ультрафіолетовою (УФ) частиною спектру. Адсорбція ультрафіолетових променів білками і нуклеїновими кислотами клітки приводить до необоротних хімічних змін. Найбільш чутливі до дії світла вегетативні клітки. Згубні ультрафіолетові промені і для більшості патогенних мікробів. Проте є мікроорганізми, що витримують високі дози ультрафіолетового і іонізуючого випромінювання. Вони виділені на атомних реакторах.

Різні види організмів утворюють складні співтовариства – *біоценози,* що є не випадковим скупченням організмів, а організовану систему. Склад і характер біоценозу визначаються властивостями навколишнього середовища і взаємостосунками, що існують між представниками окремих видів. Типи взаємостосунків між мікроорганізмами багатообразні.

Симбіотичні відносини приносять взаємну вигоду симбіонтам. Сумісне зростання таких організмів йде краще, ніж окремо. Широко поширений приклад симбіотичних взаємостосунків – симбіоз зелених водоростей і інфузорій. Водорость, поселяючись усередині тіла інфузорії, використовує енергію світла для перетворення CO_2 в органічні речовини, виділяючи при цьому кисень. Інфузорія споживає кисень для окиснення органічних речовин в процесі дихання, утворюючи у результаті CO_2.

Широко поширений *метабіоз* – тип взаємостосунків, при якому

життєдіяльність одних мікроорганізмів створює умови для розвитку інших. Метабіоз обумовлює послідовність перетворень одних речовин в інші і лежить в основі круговороту речовин в природі. Прикладом таких взаємостосунків може служити процес псування цукровмісних субстратів (соків, плодів, ягід): спочатку на них починають розвиватися дріжджі, що перетворюють цукор на спирт, потім спирт під дією оцтовокислих бактерій перетворюється на оцетову кислоту, і нарешті, міцеліальні гриби окиснюють оцтову кислоту до води і діоксиду вуглецю.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\textit{дріжджі}} C_2H_5OH \xrightarrow{\textit{Бактерії}} CH_3COOH \xrightarrow{\textit{грибы}} H_2O + CO_2$$

Серед мікроорганізмів широко поширені *антагоністичні* (ворожі) взаємостосунки, які можуть ускладнювати процес біологічної очистки. До них відносяться:

1) *хижацтво* (пожирання бактерій простими);

2) *паразитизм* (знищення бактерій бактеріофагами);

3) *конкуренція за джерела живлення* (при сумісному незаселеному двох споріднених видів в боротьбі за їжу перемагає той вигляд, який швидше розмножується);

4) *виділення в середу метаболітів*, що знижують життєдіяльність інших організмів або що вбивають їх. Так, продукт метаболізму гриба *Penicillium* – Пеніцилін – є антибіотиком, бактерицидною дією, що володіє, і що перешкоджає розвитку гнильних бактерій.

Турбулізація потоку призводить до збільшення швидкості надходження поживних речовин і кисню до мікроорганізмів. Це призводить до прискорення кінетики біохімічного окиснення забруднюючих речовин і зменшення часу на процес очищення викидів. Турбулізація забезпечується інтенсивним перемішуванням повітрям, що подається, або механічними способом.

Абсорбція і споживання кисню є важливим етапом в біологічному очищенні, бо більшість мікроорганізмів, які використовують для екологічних цілей є аеробами. Під час очищення повітря біологічними методами

відбувається споживання кисню біоценозами очисних споруд як для дихання, так і для біохімічного окиснення органічних домішок. Тому із збільшенням надходження кисню збільшується і ефективність роботи біоочисних споруд. До клітин мікроорганізмів кисень потрапляє з водної фази, яка насичується бульбашками повітря в процесі фільтрування забрудненого повітря у шарі очисного устаткування, контакту рідини з повітрям або шляхом аерації апаратів типу аеротенк. Потім кисень з бульбашок абсорбується водою і переноситься до мікроорганізмів.

Перенесення кисню з газової фази до клітин відбувається в два етапи. На першому етапі відбувається перенесення кисню з повітряних бульбашок в основну масу рідини, на другому - перенесення абсорбованого кисню з основної маси рідини до кліток під дією турбулентних пульсацій. Швидкість всього процесу лімітується дифузійним опором води при абсорбції кисню. Найбільш надійний спосіб збільшення кількості абсорбованого кисню - підвищення об'ємного коефіцієнта масовіддачі. Це досягається дробленням газових бульбашок і збільшенням газовмісту потоку води.

Швидкість споживання кисню мікроорганізмами не перевищує швидкість його абсорбції. Швидкість споживання кисню збільшується із збільшенням змісту його у воді, проте, тільки до певної межі. Концентрація кисню у воді, при якій швидкість споживання його стає постійною і не залежить від подальшого підвищення концентрації, називається *критичною.* Критична концентрація менше рівноважної і залежить від природи мікроорганізмів і температури.

Кисень погано розчиняється у воді: його рівноважна концентрація в живильних середовищах за температури 26-30 ^{o}C близька до 0,21 моль/м^3 (0,0007 %). З підвищенням температури, яке іноді необхідно для створення оптимальних умов очищення газу, розчинність кисню зменшується, тому в кожному конкретному випадку потрібно визначати, що є лімітуючою стадією очищення: нестача кисню чи повільна реакція окиснення. В той же час кисень належить до субстратів, що швидко витрачаються, і тому його запас в рідині

без підживлення вичерпується за декілька секунд. Для того, щоб забезпечити клітини мікроорганізмів киснем, необхідно інтенсифікувати процес переходу кисню з повітря в живильне середовище, а потім з середовища – в клітину. Механізм такого переходу достатньо складний і має різні теоретичні пояснення.

Найбільш розробленою є теорія стаціонарної газової плівки. Відповідно до цієї теорії, перенесення кисню з газової фази в клітку мікроорганізму є складним фізико-хімічним процесом, в якому можна виділити декілька фазових переходів. На рис. 2.2 показана спрощена схема цього процесу.

Перший перехід – фазовий – це перенесення кисню з газової фази в рідку, тобто абсорбція газоподібного кисню живильним середовищем. Швидкість процесу на цій стадії залежить від опору прикордонних газової *2* і рідкої *3* плівок, а також від площі поверхні контакту фаз і градієнта концентрацій кисню в газовій і рідкій фазах.

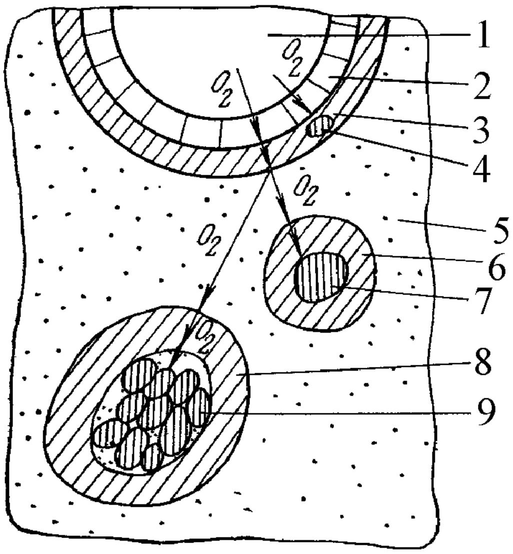


Рисунок 2.2 – Схема перенесення кисню з бульбашки повітря до поверхні мікробних кліток і агломератів клітин:
1 – бульбашка повітря; *2*- газової плівки; *3*, *6*, *8* – рідкі плівки; *4*, *7* – мікробна клітка; *5* – культуральна рідина; *9* – агломерат мікробних кліток

На другому переході – розчиненого кисню з рідини в клітку – необхідно подолати опір гідратної дифузійної плівки, що утворюється на зовнішній поверхні клітки *6* і агломерату кліток *8*. Ця плівка має велику в'язкість і чинить опір дифузії живильних речовин і кисню в клітку.

При перемішуванні аеруємого середовища, усуваються всі чинники, що негативно впливають на швидкість перенесення кисню з повітря до клітки: збільшується площа поверхні контакту фаз газ-рідина, зростає градієнт концентрацій кисню між газовою і рідкою фазами, зменшується опір дифузійних газової і рідкої плівок. Аерація і перемішування одночасно із забезпеченням культури, що росте, киснем сприяють видаленню з середовища газоподібних, що утворилися, метаболітів.

Все це обумовлює необхідність злагодженої роботи систем аерації і перемішування в біореакторах очищення газових викидів.

Біогенні елементи і **мікроелементи,** як було зазначено раніше, є необхідними для успішного протікання біохімічних реакцій, синтезу клітинної біомаси та активації ферментів. До них відносяться N, S, P, K, Mg, Ca, Na, Cl, Fe, Mn, Mo, Ni, Co, Zn, Cu та інші.

Серед них основними є N, P і K. Нестача азоту гальмує окиснення органічних забруднювачів, фосфору – призводить до розвитку нитчастих бактерій. Вміст біогенних елементів залежить від складу викиду і повинно встановлюватися експериментально. За нестачі азоту, фосфору і калію в воду, яку використовують для абсорбції викиду або зрошення фільтруючого шару та біоплівки додають азотні, фосфорні і калійні добрива.

2.3 Загальна характеристика мікроорганізмів-деструкторів

Розповсюдженою практикою для очищення газових викидів від забруднюючих речовин є використання активного мулу споруд очищення стічних вод, біоплівки в біофільтрах або певних видів і штамів мікроорганізмів, адаптованих до відповідного забруднення.

Активний мул є амфотерною колоїдною системою. Елементний хімічний склад активних мулів достатньо близький і для міських стічних вод має формулу – $C_{54}H_{212}O_{82}N_8S_7$. Суха речовина активного мула містить 70-90 % органічних і 10-30 % неорганічних речовин. Окрім живих організмів, в мулі міститься *субстрат* – різні тверді залишки, до яких кріпляться мікроорганізми. На вигляд активний мул є грудочки і пластівці розміром 3-150 мкм і високою питомою поверхнею – близько 1200 $м^2$ на 1 $м^3$ мула.

Співтовариство живих організмів, що населяють активний мул або біоплівку, називають *біоценозом.* Біоценоз активного мула представлений в основному 12 видами мікроорганізмів і простих.

Біоценоз активних мулів складається з бактерій, простих, цвілевих грибів, дріжджів, актиноміцет, личинок комах, рачків, водоростей та ін. Основне руйнування органічних забруднень в стоках здійснюється бактеріями. У $1м^3$ мула міститься $2 \cdot 10^{14}$ бактерій. У активному мулі вони знаходяться у вигляді скупчень, оточених слизистим шаром (*зооглеї*). Бактерії представлені такими типами, як псевдомонас, бацилус, нітробактер, нітросомонас та ін.

У активних мулах зустрічаються чотири види простих: *саркодові, жгутикові, війчасті,* інфузорії, які поглинають велику кількість бактерій, підтримуючи їх оптимальну кількість (одна інфузорія в середньому поглинає від 20 до 40 тисяч бактерій). Коловертки, що знаходяться на наступному трофічному рівні, харчуються бактеріями і простими.

Склад біоценозу мула залежить від наявності і концентрації в стічній воді різноманітних органічних речовин. Тільки основна група бактерій (80-90%) бере участь в процесі очищення стічних вод, решту змісту мула складають

супутні групи мікробів. При високому вмісті органіки в стічній воді переважають гетеротрофні бактерії, при зниженні живильних речовин збільшується кількість хижих простих.

Біоплівка наростає на наповнювачі біофільтра і має вигляд слизистих утворень завтовшки 1-2 мм. Видовий склад біоплівки різноманітніший, чим активного мула. Біоплівка складається з бактерій, грибів, дріжджів, личинок комах, черв'яків, кліщів і інших організмів. В 1 $м^3$ біоплівки міститься $1 \cdot 10^{12}$ бактерій.

Провідна роль в трансформації і мінералізації органічних ксенобіотиків належить хемоорганотрофним (гетеротрофним) мікроорганізмам, особливо бактеріям, що синтезують різноманітні ферментні системи.

Найбільш характерні реакції трансформації і мікроорганізми, що беруть в них участь, приведені в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2 – Реакції трансформації і мікроорганізми, що беруть в них участь

Реакції трансформації забруднюючих речовин	Види мікроорганізмів
1	2
Гідроксилювання стероїдів	Гриби
Відновлення стероїдів	Бактерії р. *Mycobacterium*
Відновлення різних сполук	Факультативні анаеробні бактерії, дріжджі
Ізомеризація альдоз	Бактерії рр. *Streptomyces, Arthrobacter, Bacillus, Lactobacillus*
Окислювальні трансформації спиртів і вуглеводів, окиснення поліолов, тіогліколей	Оцтовокислі бактерії рр. *Acetobacter, Gluconobacter*
Епоксидація	Бактерії рр. *Bacillus, Pseudomonas, Mycobacterium, Micromonospora, Thermoactinomyces, Nocardia*, гриби рр. *Aspergillus, Penicillium*
Окиснення різних вуглеводнів, окиснення н-алканов	Бактерії рр. *Pseudomonas, Acinetobacter, Corynebacterium, Mycobacterium, Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Nocardia, Pseudomonas*, дріжджі рр. *Candida, Rhodotorula*
Окиснення метану	Бактерії рр. *Methylococcus, Methylomonas, Methylobacter, Methylosinus, Methylocystis*
Розщеплювання ПАР	Бактерії рр. *Pseudomonas, Xantomonas, Mycobacterium, Nocardia, Achromobacter, Alcaligenes*

Продовження таблиці 2.2

1	2
Гідроліз глікозідних зв'язків	Цвілеві гриби *Aspergillus*
Гідроліз нітрілів і амідів	Бактерії рр. *Alcaligenes, Arthrobacter, Bacillus, Brevibacterium, Nocardia, Pseudomonas, Rhodococcus, Corynebacterium, Micrococcus*
Амінування органічних кислот	Бактерії р. *Bacillus*
Руйнування гидразінов	Бактерії р. *Alcaligenes*
Гідроксилювання алкільних замісників циклічних з'єднань	Родококки групи *«Rhodochrous»*
Гідроксилювання кільця ароматичних з'єднань	Бактерії рр. *Pseudomonas, Arthrobacter, Actinomyces,* грибы р. *Aspergillus*
Окиснення аміногрупи	Бактерії р. *Streptomyces*
Дезамінування	Дріжджі
Трансформації, сполучені з розщеплюванням ароматичного кільця	Бактерії рр. *Pseudomonas, Arthrobacter, Actinomyces, Bacillus, Nocardia, Micrococcus, Rhodococcus, Rhodobacter, Acinetobacter, Mycobacterium, Corynebacterium,* цвілеві гриби
Трансформації хлорованих і полі хлорованих ароматичних сполук	Бактерії рр. *Pseudomonas, Arthrobacter, Rhodococcus, Alcaligenes, Achromobacter, Acinetobacter, Flavobacterium,* цвілеві гриби рр. *Aspergillus, Phanerochaete, Fusarium*

Продовження таблиці 2.2

1	2
Окиснення хлорованих розчинників	Бактерії рр. *Methylobacter, Methylococcus, Pseudomonas*
Галогенуваня	Морські мікроорганізми і водорості
Відновне дегалогенування	Бактерії рр. *Escherichia, Aerobacter*
Анаеробне відновлення галогенованих сполук	Бактерії рр. *Desulfomonile, Dehalobacter, Dehalospirillum*
Анаеробне окиснення ароматичних вуглеводнів	Бактерії рр. *Thauera, Azoarcus, Geobacter, Desulfobacula, Desulfobacterium*
Анаеробне окиснення аліфатичних вуглеводнів	Бактерії рр. *Desulfovibrio, Desulfobacula, Desulfobacterium*
Анаеробне окиснення фенолів	Бактерії рр. *Pseudomonas, Paracoccus*
Окиснення фенольних кілець, деструкція полімерів, утворення зв'язаних залишків	Цвілеві гриби рр. *Phanerochaete, Nematoloma, Cladosporium,* бактерії р. *Streptomyces*
Деструкція ПАУ	Бактерії рр. *Pseudomonas, Nocardia*

Серед мікроорганізмів, здібних до деградації органічних ксенобіотиків, які містять галогени найчастіше зустрічаються такі (табл. 2.3).

Таблиця 2.3 – Мікроорганізми-деструктори органічних токсикантів

Види мікроорганізмів	Ксенобіотики
Бактерії *Pseudomonas cepacia, Pseudomonas putida, Ps. aeruginosa*	Хлортолуол, 2-хлортолуол, 3-хлортолуол 3,4-діхлорбензоат, 4-хлорбензоат 2,4-ДХБ, 2,4-діхлорфенол, 2,4,5-Т пентахлорфенол, фторбензойна кислота

Продовження таблиці 2.3

1	2
Pseudomonas dehalogenes	Моно-, ди- і трихлорацетати, моно-, ди- і тріхлорпропіонати
Pseudomonas fluorescens	Фтор-, хлор-, бром і йодбензоати
Гриби *Aspergillus niger*	2-ХБ, 3-ХБ, 4- хлорфеноксиацетат, 2,4-Д
Бактерії рр. *Nocardia, Artrobacter sp.*	Монохлорфенол, монохлорбензоат
Бактерії *Artrobacter sp.*	2,3,4,6-тетрахлорфенол
Бактерії *Arthrobacter globiforme*	2,4-Д
Бактерії *Arthrobacter simplex*	Нітрохлорбензол, динітрохлорбензол
Бактерії *Achromobacter*	Моно- і дихлорбіфеніли, пентахлорфенол
Бактерії *Rhodococcus opacus*	4-хлор- и 2,4-дихлорфенол
Бактерії *Rhodococcus chlorophenolicus*	Пентахлорфенол
Бактерії *Azotobacter sp.*	2,4,6-трихлорфенол
Бактерії *Nocardioid'es simplex*	2,4-Д
Бактерії *Alcaligenes sp.*	Монофторбензоат
Бактерії *Alcaligenex eutrophus*	3-ХБ, 2,4-Д
Бактерії *Corynebacterium pyrogenes*	Токсафен
Бактерії *Clostridium sp.*	Ліндан
Гриби рр. *Anacystis nidulans, Agmeneloum quardiplicatum, Trichoderma viride*	Діельдрін
Бактерії *Bacterium globiforme*	2,4-Д
Бактерії *Clostridium sp.*	ДДТ, 2,4-Д, о-хлорфенол, далапон
Гриби *Fusarium oxysporium*	ДДТ
Гриби *Aspergillus niger*	Пентахлорнитробензол

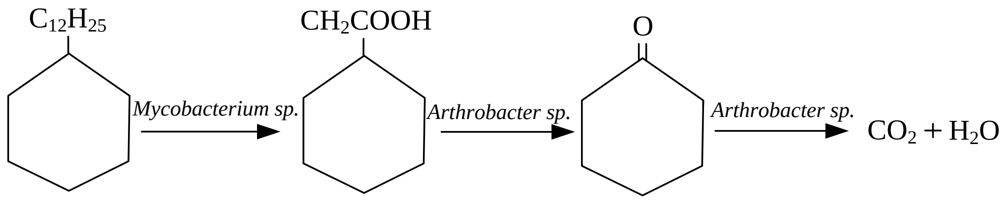
Продовження таблиці 2.3

1	2
Грибы *Trichoderma viride, Fusarium aquaeductum*	n-Нітрохлорбензол і дінітрохлорбензол
Бактерії *Strepromyces sp.*	Метоксихлор
Бактерії *Micrococcus sp.*	Елдрін, пентахлорфенол
Бактерії рр. *Alcaligenes, Acinetobacter, Klebsiella*	4-Хлорбифеніл
Бактерії *Dehalobacter restrictus*	З-ХБ, бромо- та йодобензоати
Бактерії *Degalospirillum multivorans*	Тетрахлоретилен

З бактерій, що розщеплюють органічні ксенобіотики та зустрічаються найчастіше за числом видів (близько 30) і спектру руйнованих з'єднань перше місце займають псевдомонади.

У деструкції ксенобіотиків окрім гетеротрофних бактерій, дріжджів і цвілевих грибів беруть участь і деякі автотрофні і фототрофні бактерії *(Rhodobacter),* а також цианобактерії . Так, ціанобактерії *Oscillatoria* здатні окисляти нафталін (переважно до 1-нафтолу). Ціанобактерії *Anabaena variabilis* і *Phormidium foveolarum* розкладають гербіцид симазин. Морська ціанобактерія *Phormidium valderianum* здатна видаляти і розкладати фенол. Із-за трофічної незалежності до азоту і вуглецю (вони можуть засвоювати CO_2 і фіксувати азот атмосфери) цианобактерії можна розглядати як перспективні біодеструктори.

Змішані популяції, як правило, швидше і повніше руйнують багато синтетичних з'єднань. Це характерно для ситуації, коли окремий вид організмів трансформує одне з'єднання в інше, але не має ферментативної системи для його подальшої деградації. Цією здатністю володіє інший організм, в результаті з'єднання розкладається повністю, наприклад додецилциклогексан:



Поліхлоровані з'єднання можуть бути дехлоровані змішаними культурами, що складаються з аеробних і анаеробних мікроорганізмів.

Ефективна мінералізація змішаними популяціями може бути обумовлена і більш оптимальними умовами для деградації, наприклад, в результаті синтезу компонентами співтовариства ростових речовин або підтримки необхідного pH. Відомі співтовариства, в яких відновні еквіваленти передаються від однієї популяції іншої, зокрема, при анаеробній деградації ароматичних з'єднань.

Біодеградуюча активність співтовариства мікроорганізмів залежить від його складу, швидкості росту і обміну між видами живильними речовинами і генетичним матеріалом. Накопичувані метаболіти можуть бути токсичні для одного компоненту співтовариства і можуть засвоюватися іншими мікроорганізмами, що прискорює в сукупності процес розкладання (феномен детоксифікації).

Ефективність селекції мікроорганізмів-деструкцій підвищується, якщо дотримуватися наступних принципів:

• виділяти монокультури або співтовариства мікроорганізмів (ізоляти) з середовищ, забруднених тими або іншими ксенобіотиками;

• використовувати біологічний агент, ізольований з того ж забрудненого природного або техногенного середовища, для очищення якого він призначений;

• виділяти мікроорганізми з місць із застарілими забрудненнями або з неодноразовим надходженням ксенобіотиків. В цьому випадку велика вірогідність, що число організмів, що деградують ксенобіотик, збільшилося під дією природного відбору. Для виділення таких ізолятів ефективний метод накопичувальних культур;

• накопичувати біологічний матеріал для деградації речовини-забруднювача краще всього на цьому ж субстраті або на його легко утилізованих аналогах;

• використовувати вже відомі штами-деструкції (музейні культури) або що на базі існують конструювати рекомбінантні штами. Підбір штамів-деструкцій ксенобіотиків полегшується тим, що на початковому етапі підготовчого метаболізму багато ферментів не проявляють специфічності. У результаті мікроорганізми здібні до трансформації і кометаболізму групи з'єднань з схожими структурою і хімічними властивостями.

У селекції на базі існуючих штамів важлива адаптація мікроорганізмів до споживання біологічно стійкого, іноді токсичного органічного ксенобіотика. Мета адаптації зводиться до зміни специфічності ферменту, що каталізує перетворення з'єднання-аналога, іноді - до подолання токсичної дії ксенобіотика або до отримання мутантів, що містять конститутивні ферменти.

Якщо мікроорганізми, вибрані для деструкції, недостатньо активні, але можлива їх адаптація до споживання ксенобіотика, то рекомендується враховувати наступне:

1. У мікроорганізмів - можливих деструкцій ксенобіотиків може бути відсутнім тільки один з ферментів підготовчого метаболізму.

2. Синтетичне з'єднання якомога раніше (на перших етапах метаболізму) повинне трансформуватися в одне з проміжних з'єднань підготовчого метаболізму його природного аналога.

3. При використанні методу накопичувальних культур використовувати природний аналог даного синтетичного з'єднання або їх суміш.

4. У ряді випадків доцільно удатися до поетапної адаптації, підбираючи можливі проміжні з'єднання підготовчого метаболізму ксенобіотика. Перспективнєє вести поетапну селекцію, переходячи від простих з'єднань до складних, враховуючи принцип аналогії.

5. Селекція стійких мікроорганізмів до токсичного субстрата в проточних умовах або в грунтових колонках полегшується за наявності в середовищі субстрата-аналога.

6. Можливий альтернативний шлях - підбір змішаної культури мікроорганізмів з різними катаболічними шляхами розкладання ксенобіотиків.

Оскільки ферменти підготовчого метаболізму характеризуються невисокою специфічністю, то метаболізм ксенобіотиків йде по шляхах природних аналогів.

Враховуючи способи отримання біологічних об'єктів-деструкторов ксенобіотиків, можливі два варіанти біоочищення і біоремедіації. Перший варіант – для ділянок із застарілими забрудненнями, де майже завжди мешкає дика, аборигенна мікрофлора, здатна їх трансформувати. Такі забруднення можна видаляти *in situ* (по місцю) без внесення біопрепаратів. При цьому біодеградація лімітується чинниками навколишнього середовища і властивостями забруднення, такими як вміст кисню в середовищі, розчинність речовини-забруднювача і ін. Другий варіант – заздалегідь одержують біологічно активний штам, накопичують життєздатні клітки, які вносять у вигляді біопрепарата в забруднене середовище.

Крім селекційних методів, перспективно отримання рекомбінантних мікроорганізмів методами генної інженерії.

Здатність мікроорганізмів руйнувати ксенобіотик або іншої полютант залежить від наявності в клітках генів, що визначають синтез ферментів, що беруть участь в деградації з'єднання. Конструювання рекомбінантних штамів-деструкторів ксенобіотиків полягає в об'єднанні декількох генів або їх блоків, відповідальних за первинний Серед синтетичних органічних забруднювачів середовища є велика група з'єднань, що впливають на генетичний апарат кліток. Це нітрозаміни, циклічні аміни, багато пестицидів. Реакція мікроорганізмів на їх дію дозволяє використовувати як їх біологічних тестів для виявлення з'єднань, генетично небезпечних для людини.

У багатьох випадках трансформація або споживання токсичного з'єднання мікроорганізмами починається лише при зниженні його концентрації унаслідок розсіювання або абіотичних процесів, або після адаптації мікроорганізмів до його споживання. Адаптація мікроорганізмів до ксенобіотиків відбувається в результаті падіння швидкості надходження субстрата-отрути в клітку унаслідок зміни проникності і складу клітинних мембран; збільшення швидкості синтезу фосфоліпідів; використання активної системи транспорту для видалення з'єднань з клітки; скріплення активними біологічними з'єднаннями клітки в нетоксичні похідні; зміни або втрати чутливої ланки обміну; втрати ферментів, що каталізують перетворення початкового з'єднання або проміжних продуктів підготовчого метаболізму в стійкі токсичні з'єднання; індукції ферментів, нечутливих або менш чутливих до даного з'єднання.

2.4 Кінетичні основи зростання культур мікроорганізмів-деструкторів

В процесі очищення газових викидів необхідно накопичити певну масу кліток мікроорганізмів-деструкторів. Це досягається в результаті зростання клітин, коли в результаті обміну речовин спочатку збільшуються біомаса і кількість клітин до певних розмірів, а потім відбувається їх розмноження. Таким чином, під *зростанням культури мікроорганізмів* звичайно мають на увазі не тільки зростання окремої клітки, але і збільшення загальної кількості кліток в результаті розмноження.

Процес зростання кліток підкоряється певним закономірностям, які вивчає *біокінетика* – найважливіший розділ мікробіології. Біокінетика є науковою базою керованого кількісного біосинтезу.

При вивченні властивостей мікроорганізмів із-за їх малих розмірів і маси звичайно мають справу не з однією, а з великою кількістю особин. Таким чином, враховуються властивості не окремих кліток, а певної їх кількості.

Сукупність особин *певного виду* мікроорганізмів називається *чистою*

культурою, або *популяцією.* Культура, в якій міститься більш ніж один вид мікробів, називається *змішаною,* або *гетерогенної.* Всі природні мікробіальниє явища і біологічні процеси здійснюються гетерогенними культурами.

Величина популяції виражається чисельністю особин або сумарною біомасою окремих особин.

Чисельність особин в популяції в лабораторному або промисловому ферментаторі можна визначити прямим підрахунком в певному об'ємі під мікроскопом або по числу колоній в чашці Петрі з подальшим перерахунком на робочий об'єм ферментатора.

Біомасу популяції у ферментаторі можна визначити зважуванням біомаси кліток, виділеної шляхом фільтрації або центрифугування з одиниці об'єму мікробної суспензії, з подальшим перерахунком на робочий об'єм ферментатора.

Щільність популяції характеризується кількістю особин в одиниці об'єму (млн/см^3, млрд/см^3) або концентрацією біомаси особин в одиниці об'єму (г/л, кг/м^3).

Зростання кліток характеризується декількома параметрами, з яких найважливіші – швидкість росту, фізіологічна активність і економічний коефіцієнт.

Кінетичні криві зростання мікроорганізмів в закритих системах (періодичне культивування) мають складний характер (рис. 2.3). Виділяють декілька фаз в розвитку культури.

1. Після введення інокулята звичайно спостерігають *індукційний період (лаг-фазу) (1)*, протягом якого не відбувається скільки-небудь помітного збільшення числа кліток або утворення яких-небудь продуктів. У цей період перебудовується метаболізм клітки, синтезуються ферменти, специфічні до використання нових субстратів та забруднень, активується біосинтез білка.

2. Індукційний період змінявся *фазою експоненціального зростання (2)*, протягом якої швидко накопичуються біомаса і продукти різних реакцій. Ця фаза достатньо строго описується експоненціальній кривій.

3. У замкнутій системі експоненціальна фаза зростання не може розвиватися необмежено. Як правило, вона переходить *у фазу лінійного зростання (3),* що характеризується рівномірним в часі лінійним зростанням культури. У цій фазі вже не спостерігається лінеаризації кінетичних кривих зростання в напівлогарифмічних координатах, тобто має місце відхилення крапок у бік менших значень кількості кліток або продуктів, що служить експериментальним критерієм переходу культури в лінійну фазу зростання.

4. Фаза лінійного зростання може змінитися вельми нетривалим періодом, протягом якого швидкість росту культури знижується до нуля. Це *фаза уповільнення зростання (4).*

5. В деяких випадках зростання культури може переходити в достатньо стійку і тривалу *стаціонарну фазу.* У цих умовах культура розвивається в режимі постійності загального числа кліток. Режим характеризується достатньо високими швидкостями відмирання кліток. При цьому швидкість приросту біомаси повністю компенсується швидкістю загибелі і лізису кліток.

6. Якщо система повністю виснажується за субстратом або спостерігається накопичення речовин, які інгибують розвиток мікроорганізмів (наприклад, токсичного пилу), тоді швидкість приросту біомаси стає рівною нулю, відбуваються істотні фізіологічні зміни кліток і, як правило, спостерігається *фаза відмирання культури (6),* що супроводжується часто повним лізисом кліток.

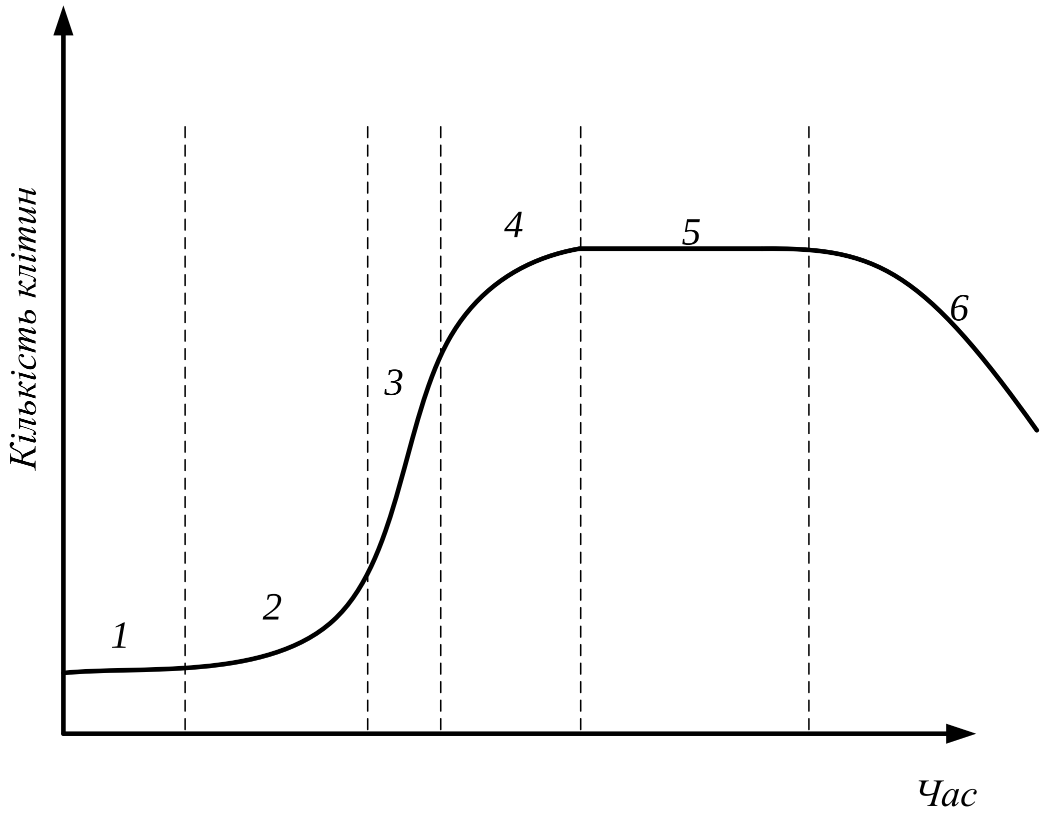


Рисунок 2.3. Типова кінетична крива зростання популяції мікроорганізмів: *1* – індукційний період; *2* – фаза експоненціального зростання; *3* – фаза лінійного зростання; *4* – фаза уповільнення зростання; *5* – стаціонарна фаза; 6 – фаза відмирання культури

Принциповою особливістю кінетики мікробних популяцій є залежність швидкості росту культури від концентрації одного або декількох найбільш важливих компонентів середовища, що забезпечують біосинтетичну основу метаболізму. Ці компоненти, що одержали назву ***лімітуючих субстратів,*** певною мірою регулюють швидкість росту популяції.

Швидкість зміни кількості мікроорганізмів в режимі його зростання (у експоненціальній фазі) лінійно пов'язана з концентрацією кліток в системі:

$$\frac{dN}{dt} = \mu N \ ,$$

де N – кількість кліток; μ –коефіцієнт пропорційності, що одержав назву *питомої швидкості росту*:

$$\mu = \frac{1}{N}\frac{dN}{dt}.$$

Передбачається, що μ не залежить від часу в досліджуваному інтервалі. Власне це рівняння в інтегральній формі і є рівнянням експоненціального зростання. Його інтеграція за початкової умови $t = 0$, $N = N_0$ приводить до функції

$$N = N_0 e^{\mu t}.$$

В більшості випадків значення питомої швидкості росту залежить від концентрації лімітуючого субстрата S і ця залежність може бути представлена у формі

$$\mu(S) = \frac{\mu_m S}{K_S + S},$$

де μ_m – гранична максимальна питома швидкість росту; K_S – параметр, що одержав назву *константи спорідненості субстрата до мікроорганізму.*

Для опису зростання мікроорганізмів і швидкості споживання або розкладання речовин-забруднювачів можна користуватися залежностями, вживаними у ферментативній кінетиці або при вивченні мікробіологічної трансформації речовин, зростання мікроорганізмів і синтезу основних полімерів клітки.

Таким чином, зростання мікроорганізмів і одночасне споживання субстрата описуються рівнянням диференціальними лінійними першого порядку:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_m N}{Y_{N/S}} \quad (2.10)$$

У системах, в яких лімітуючим чинником є концентрація субстрата, залежність питомої швидкості росту μ або швидкості споживання лімітуючого субстрата S від його концентрації часто описуються гіперболічною функцією:

$$\mu(S) = Y_{N/S}\frac{\mu_m S}{K_S + S} \quad (2.11)$$

$$v = v_{\max}\frac{S}{K_S + S} \quad (2.12)$$

де v – швидкість споживання субстрата (мг/кг за добу, або мг/л за добу);

μ_m, $v_{\max}$ – відповідно максимальні питомі швидкості росту мікроорганізмів і споживання субстрата в умовах нелімітованого концентрацією субстрата (мг/кг за годину, або мг/л за годину);

$Y_{N/S}$ – витратний коефіцієнт (приріст біомаси на одиницю спожитого субстрата).

Гіперболічне рівняння використовують і для опису зростання мікроорганізмів (кінетика Моно) і у ферментативній кінетиці (кінетика Міхаеліса-ментен). Це обумовлено тим, що константи в ньому мають фізичний сенс, а саме характеризують максимально можливу швидкість реакції і спорідненість субстрата до ферменту або клітки K_s.

За відсутності обмежень на відносно доступному і нетоксичному ксенобіотику зростання мікроорганізмів описується кривій зростання (рис. 2.4а, крива 1) з фазою (фазою адаптації) лага, зростанням по експоненті, стаціонарним станом при вичерпанні субстрата, відмиранням (лізисом) кліток. Відповідно змінюється концентрація субстрата (рис. 2.4б, крива 1).

При біодеградації ксенобіотиків в природних середовищах за тривалість фази лага приймають час, необхідне мікроорганізмам для розкладання приблизно 10% субстрата. У фазі лага при адаптації мікробної популяції відбувається синтез ферментів, що здійснюють біодеградацію або засвоєння ксенобіотика. Лаг-фаза досить тривала. Тривалість її залежить від фізіологічної активності і генетичних особливостей мікроорганізмів, оскільки ферменти, що впливають на ксенобіотики, і їх аналоги індуцибельни або знаходяться під контролем складних регуляторних механізмів. При повторному попаданні ксенобіотика в дане місцепроживання адаптаційний період зменшується. Адаптація популяції може зберігатися декілька місяців після вичерпання субстрата. Наприклад, грунтовий біоценоз зберігає здатність швидко, без тривалої фази лага впливати на гербіцид 2,4-Д протягом року з моменту першого контакту з цим гербіцидом.

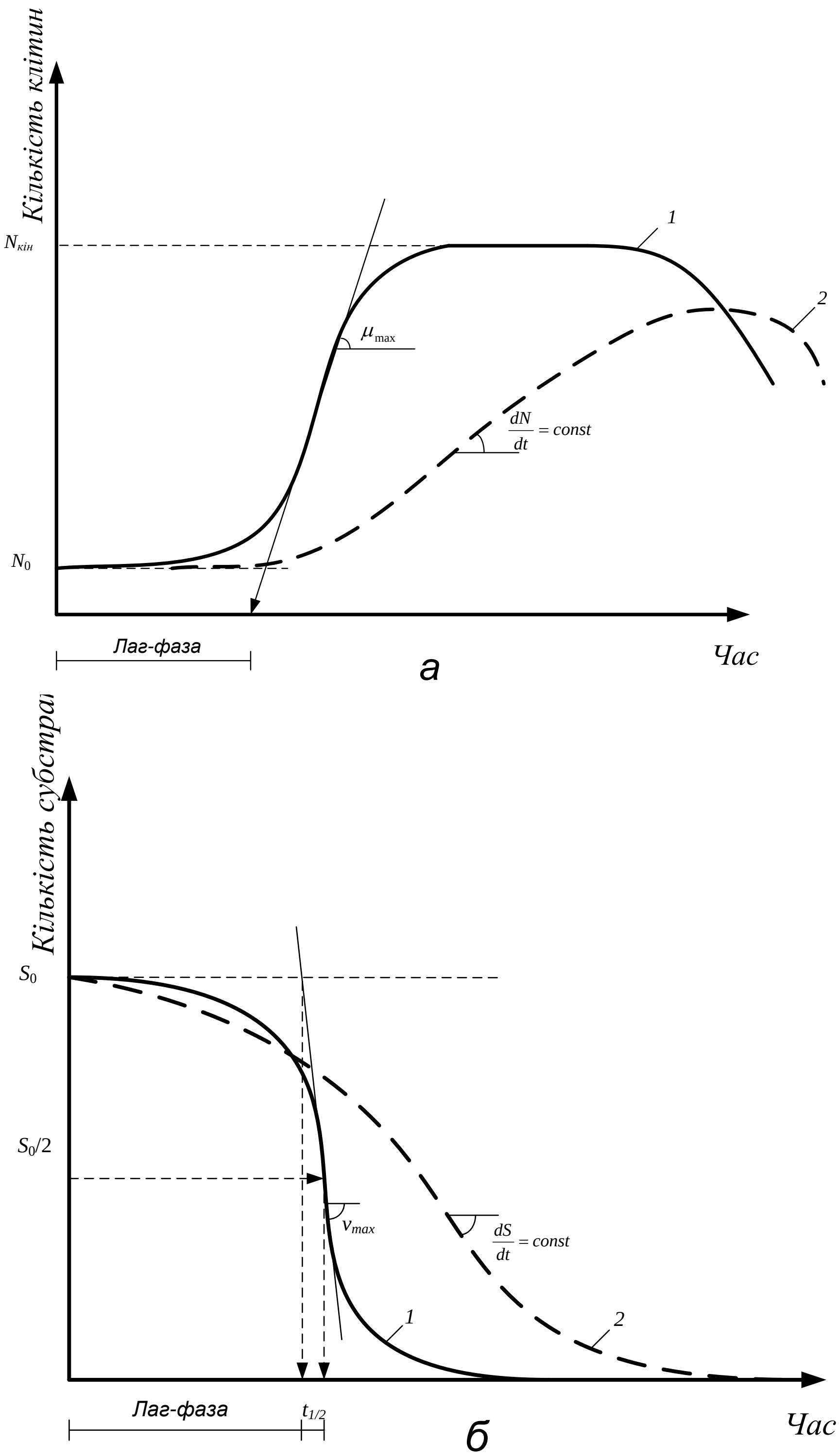


Рисунок 2.4. Криві зростання мікроорганізмів (а) і споживання субстрата-ксенобіотика (б):

1 – зростання мікроорганізмів і спад ксенобіотика за відсутності лімітації субстратом; *2* – зростання мікроорганізмів і споживання ксенобіотика за наявності транспортних (дифузійних) обмежень.

У аеробних процесах лінійне зростання найчастіше обумовлене дефіцитом кисню із-за низької швидкості його доставки до кліток унаслідок малої розчинності у воді. Відповідно лінійно убуває вміст субстрата-ксенобіотика в середовищі (рис. 2.4 б, крива 2). Низька розчинність субстрата або повільне його вивільнення із зв'язаного стану також часто обумовлюють лінійну динаміку зниження змісту ксенобіотика. При скріпленні субстрата в середовищі нерухомими фазами знижується доступна для кліток концентрація його і сповільнюється швидкість росту унаслідок збільшення фази лага і/або зменшення питомої швидкості росту мікроорганізмів.

Зростання мікроорганізмів на середовищах, що містять субстрати-отрути, відрізняється від зростання на легко засвоюваних субстратах тим помітніше, чим токсичніше субстрат.

Для опису залежності $\mu = f(S)$ для субстратів-отрут найчастіше користуються рівнянням Холдейна:

$$\mu = \frac{\mu_{\max}}{1 + \frac{K_s}{S} + \frac{S}{K_i}}, \tag{2.13}$$

де K_i - константа ингибирования роста субстратом.

Залежність швидкості споживання токсичного субстрата (або питомої швидкості росту) від його концентрації 8 має вид кривої з максимумом в точці критичної концентрації субстрата 8крИТ, після якої превалює дія субстрата, що інгібірує (рис. 2.5). Різниця між К5 і 8крИТ. може бути невеликою, тому фаза експоненціального зростання незначна або зовсім не спостерігається. За $S > S_{крит}$ зростання мікроорганізмів нестабільне: при внесенні в природні середовища, пересіваннях або в проточних режимах культивування клітки мікроорганізмів елімінюються (вимиваються).

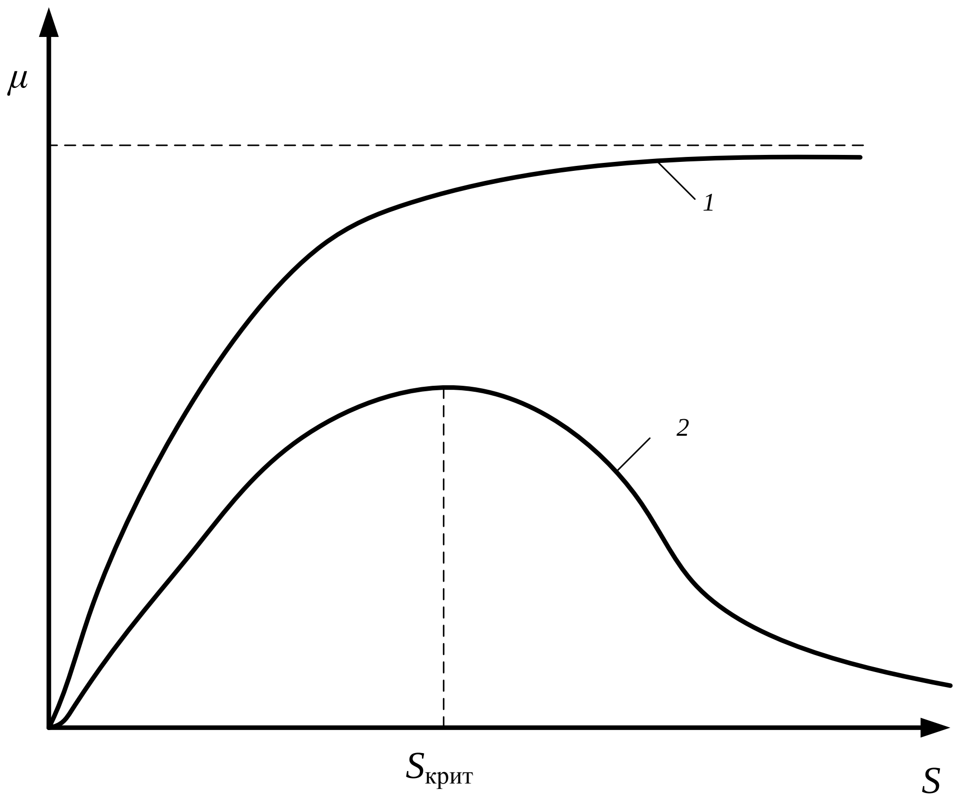


Рисунок 2.5. Залежність швидкості споживання токсичного субстрата від його концентрації в середовищі:

1 – класична крива (описувана рівнянням Моно); 2 – крива зростання з урахуванням інгібірування субстратом-ксенобіотиком (описувана рівнянням Холдейна)

При збільшенні концентрації токсичного субстрата в середовищі тривалість фази лага зростає і при певній концентрації стає нескінченною. У цих умовах мікроорганізми можуть зберігати життєздатність, але не розмножуватися – енергія, вивільнена при розкладанні субстрата, витрачається на підтримку життєздатності популяції без приросту біомаси і збільшення чисельності. У природних умовах можливо зникнення токсичного з'єднання, але виділити мікроорганізми, що здійснюють цей процес, не вдається. Якщо мікроорганізми не розмножуються, то спроба зберегти популяцію внесених чужорідних мікроорганізмів в природному біоценозі безперспективна.

Іноді зростання мікроорганізмів на токсичних субстратах може нагадувати автокаталітичний процес. У міру зниження концентрації субстрата-

отрути в середовищі час генерації мікроорганізмів спочатку знижується, проходить через оптимум, а потім у міру убування субстрата зростає (рис. 2.6, крива 2).

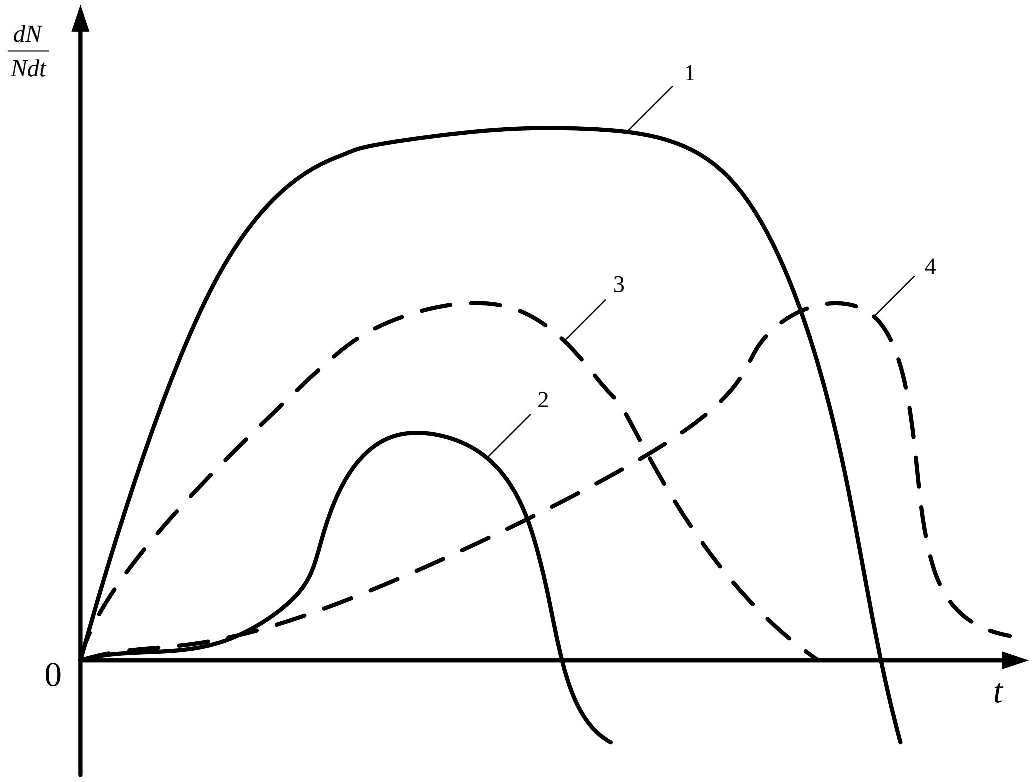


Рисунок 2.6. Криві зростання популяції і трансформації субстрата при споживанні ксенобіотика:

1,2 – швидкості росту мікроорганізмів; 3, 4 – швидкість споживання субстрата-ксенобіотика; 1,3 – швидкостей росту і трансформації співпадають; 2, 4 – швидкість зростання випереджає швидкість трансформації.

При зростанні на токсичних субстратах мікроорганізми відмирають швидше, ніж при зростанні на нетоксичних субстратах. В цьому випадку потрібні великі витрати енергії на підтримку клітинного метаболізму, тому клітки переходять в покоющуюся стадію без запасу резервних речовин, тобто ослабленими. Крім того, в середовищі можуть накопичуватися токсичні продукти метаболізму, прискорюючі загибель кліток.

Якщо ростовий субстрат одночасно і трансформований, то максимуми швидкостей росту і процесу трасформациі можуть співпадати (рис. 2.6, криві 1,

3). Що проте максимальна трансформує активність найчастіше доводиться на фазу сповільненого зростання (рис. 2.6, криві 2, 4).

У разі присутності в середовищі одночасно ксенобіотика і доступніших субстратів останні можуть споживатися біодеструкціями і при цьому по різному впливати на асиміляцію ксенобіотика:

1. Можливо одночасне споживання ксенобіотика з доступнішими субстратами. В цьому випадку ксенобіотик швидко зникає в замкнутій системі або не накопичується у відкритій.

2. Можливо прискорення утилізації ксенобіотика, якщо присутні субстрати стимулюють синтез чинників зростання або ферментів підготовчого метаболізму ксенобіотика.

3. Доступніші для клітки органічні сполуки можуть гальмувати утилізацію ксенобіотика в результаті катаболітной репресії і катаболітного гальмування. В цьому випадку ксенобіотик почне споживатися тільки після вичерпання доступнішого сполуки. Подолати діауксію можна, одержавши мутанти, що втратили регуляторні механізми катаболітної репресії.

При деградації ксенобіотиків в режимі кометаболізма можливі наступні варіанти:

1. Субстрат – індуктор ферментів підготовчого метаболізму і джерело живлення; ксенобіотик – не індуктор, але може служити додатковим джерелом живлення (косубстратом). В цьому випадку з'єднання утилізувалися одночасно. Субстрат закінчується, але мікроорганізми продовжують утилізувати ксенобіотик, проте його метаболізм протікає повільніше і у відсутності ростового субстрата може припинитися або змінитися неповною його трансформацією.

2. Субстрат – індуктор і джерело живлення; ксенобіотик (косубстрат) – не індуктор і не джерело живлення. Така ситуація характерна для трансформації галогенсодержащих з'єднань при зростанні на негалогенірованних субстратах-аналогах. Відбувається часткове перетворення косубстрата і накопичення продуктів трансформації. Після утилізації субстрата

зростання мікроорганізмів припиняється, але в результаті дії індукованої ферментної системи трансформація косубстрата ще продовжується. В результаті накопичення токсичних інтермедіатов прискорюється гальмування деградації ксенобіотика.

3. Субстрат – тільки джерело живлення; ксенобіотик – тільки індуктор ферментів підготовчого метаболізму природних аналогів. Субстратом може бути будь-яке з'єднання, утилізоване мікроорганізмом. Воно є джерелом вуглецю і енергії для біосинтезу одного, декількох або всіх ферментів підготовчого метаболізму. Поведінка мікроорганізмів така ж як у варіанті 2.

РОЗДІЛ 3. Характеристика процесів та апаратів біологічної очистки газових викидів

3.1 Класифікація мікробіологічних методів очищення і дезодорації викидів

Створення індивідуальних методів очищення газів, що відходять, за допомогою мікроорганізмів було покладено в 1957 р. дослідженнями Помероя грунтового методу дезодорації сірководню з викидів.

З 80-х років було розроблено два мікробіологічні способи очищення газоповітряних потоків [38]:

– біофільтрація;

– біоабсорбція.

Слід зазначити, що застосування мікробіологічних способів очищення газоповітряних потоків можливо при виконанні наступних умов:

Для біофільтрації:

– речовини, що видаляються з газів, що відходять, повинні володіти здатністю осідати на фільтруючому матеріалі;

– речовини, що сорбуються, повинні біологічно розкладатися;

– продукти розкладання мікроорганізмів не повинні негативно впливати на біологічний процес розкладання, наприклад, із-за зрушення значення pH.

Для біоабсорбції:

– шкідливі речовини, що видаляються з газів, що відходять, повинні вимиватися (розчинятися, диспергується, конденсуватися) водою або культуральним середовищем (вода + мікроорганізми);

– шкідливі речовини, що вимиваються, повинні бути біологічно деструктивні.

В даний час для біологічного очищення повітря використовується три основних типу установок: біофільтри, біоськуббери і біореактори з омиваним шаром (табл. 3.1). Газоподібні з'єднання, що підлягають очищенню, проходячи через шар біокаталізатора в установках всіх трьох типів, адсорбуються водним

середовищем (плівковою вологою, аерозолем), а потім піддаються мікробіологічній деструкції. Це дозволяє при розробці конструктивних і технологічних рішень по біотехнологічному очищенню повітря широко використовувати величезний досвід біологічного очищення стічних вод, особливо промислових.

Таблиця 3.1 – Класифікація установок біологічного очищення повітря

Тип установки	Робоче тіло установки	Водний режим	Основні стадії видалення домішок із забрудненого повітря	Джерело мінеральних солей
1	2	3	4	5
Біофільтр	Фільтруючий шар – мікроорганізми, іммобілізовані на природних носіях	Відсутня циркуляція води	1) Адсорбція матеріалом фільтруючого шару 2) Деструкція іммобілізованими кліттнами мікроорганізмів	Матеріал фільтруючого шару
Біоскрубер	Вода, активний мул	Здійсню-ється циркуляція води	1) Абсорбція водою в абсорбері 2) Деструкція в аеротенку мікроорганізмами активного мула	Мінеральні солі додаються у воду

Продовження таблиці 3.1

1	2	3	4	5
Біо-реактор з омиваним шаром	Біокаталізатор - клітини мікроорганізмів, іммобілізовані на штучних і синтетичних матеріалах	Здійсню-ється циркуляція води	1) Дифузія через плівку, що покриває шар мікроорганізмів 2) Деструкція в біологічному шарі	Мінеральні солі додаються у воду

Загальна класифікація методів очищення і дезодорації за допомогою мікроорганізмів показана на рис. 3.1.

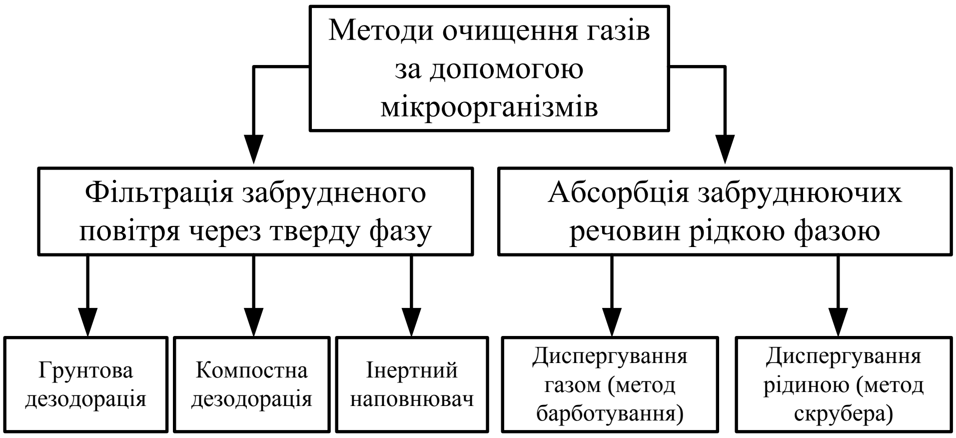


Рисунок 3.1. Класифікація методів очищення і дезодорації викидів за допомогою мікроорганізмів

З схеми видно, перш за все методи утилізації компонентів забруднень газів мікроорганізмами підрозділяються на типи твердої і рідкої фаз. Тверда фаза є способом обробки, при якій газ, що очищається, поволі проходить через шар мікроорганізмів, зосереджених в пористому носії, тобто, іншими слонами, це спосіб біофільтрації. Залежно від типу носія реалізуються способи з інертним матеріалом (цеолітом, керамзитом і т.д), крім того, дякуючи компостізации відходів використовуються виготовлені компости. Можуть

застосовуватися і інші носії органічного і неорганічного походження належної вологості і температури.

Типовим прикладом очищення за допомогою рідкої фази є спосіб з активним мулом.

Інтенсифікація процесу біоочищення безпосередньо пов'язана з використанням чистих культур і їх асоціацій, адаптованих до певних джерел забруднень.

Даний спосіб по використовуваних пристроях розділяється па установки для роботи з диспергованим газом і рідиною. За способом з диспергованою формою газу в рідину, де мешкають мікроорганізми, вводиться розпорошений газ. Практично забруднений газ безпосередньо вдувають в ємність з активним мулом. Прикладом реалізації можуть служити розробки фірми "Ебара Інфуйруко К.К." (Японія) і фірми "Akzo CmbH" (Німеччина).

Так фірмою "Ебара Інфуйруко К.К." розроблений спосіб і пристрій для дезодорації газів спільно з біоочищенням стічних вод. Газ, що очищається, подається безпосередньо під шар піни, що утворюється в аеротенку з пневмоаерацією. При проходженні газу через шар піни інтенсивність запаху істотно знижується. Відповідний пристрій включає аеротенк, первинний і вторинний відстійники, систему рециркуляції активного мула, систему подачі газу, що дезодорується, під шар піни на поверхні води в аеротенку, диспергатори для аерування суміші, мула, і подачі газу під шар піни.

Об'єм аеротенка 60 $м^3$, витрата стічних вод 200 $м^3$/добу. Газ, що очищається, з витратою 6 $м^3$/хв в суміші з повітрям (7 $м^3$/хв..) подається під шар піни в аеротенку (висота шару піни 1,5 м). В результаті інтенсивність запаху знижується до 300-500 одиниць.

Такий же біологічний спосіб описується в роботі [39], де здійснюють комбіноване очищення газів і стічних вод.

У патенті Німеччини №3115448 дезодорацію газів хімічних виробництв, що містять 1700 мг/$м^3$, що відходять H_2S і 1800 мг/$м^3$ CS_2, також здійснювали шляхом подачі газоповітряної суміші (13500 $м^3$/год) в аеротенк.

За способом з диспергованою формою рідини, званим методом "Скрубера", мікроорганізми, що містяться в рідині, подаються протитечією до газу, що очищається, зверху вниз (патент №44360 Фінляндії). Сорбційною рідиною служить культурне середовище з активним мулом. яка циркулює через аеротенк.

Відомі конструкції горизонтальних насадкових абсорберів, що працюють за тим же принципом [40].

Одна з перших промислових установок за принципом "Скрубер" успішно працює на ливарному заводі в р. Меттінгені (Німеччина), очищаючи 12000 $м^3$/год повітря забрудненого фенолом, що відходить, формальдегідом і третинними амінами.

В загальному випадку процес очищення і дезодорації викидів за допомогою мікроорганізмів можна представити як наступну послідовність етапів [41-45]:

Етап 1. При контакті газів, що містять компоненти забруднюючих речовин або НПР з абсорбентом або фільтруючим шаром відбувається розчинення і емульгування цих компонентів у воді (у разі біоабсорбції), а також адсорбція на фільтруючому шарі (у разі біофільтрації).

Етап 2. Розчинені і емульсовані у воді компоненти забруднень віддаляються з рідкої фази і фільтруючого шару за рахунок адсорбції (поглинання) їх мікроорганізмами.

Етап 3. Адсорбовані компоненти забруднень піддаються біохімічному окисненню у живих клітинах (стадія регенерації біологічного сорбенту), стають живленням для мікроорганізмів і служать для їх розмноження.

Розглянуті три процеси є послідовними етапами безперервних синхронних реакції, в результаті яких підтримується ефект очищення і дезодорації викидів від забруднень.

Етапи 1, 2 – це процеси розчинення і емульгування компонентів забруднень у воді, адсорбція на фільтруючому шарі і подальший контакт з мікроорганізмами. Якщо процес 2 розглядати як процес адсорбції

мікроорганізмами, то механізм поглинання буде схожим на процес адсорбції з масообмінними процесами або хемосорбційними реакціями.

Етапи 2, 3 – процеси розкладання компонентів забруднень за рахунок біохімічних реакцій мікроорганізмів. Такі процеси відбуваються на стадії очищення стічних вод та регенерації активного мула та біоплівки. Мікроорганізми, що завершили розкладання, адсорбують нові компоненти забруднень, тобто етапи "2" і "3" повторюються. Очищені вода і що фільтрує шар в результаті процесів етапу "*2"* служать для процесу "1".

Як слідує з вищевикладеного, при процесі біофільтрації необхідно стежити за вологістю фільтруючого шару, оскільки процеси розчинення, адсорбції на клітці і біохімічні реакції усередині мікроорганізмів, протікають у водній фазі.

З приводу біоабсорбції, слід зазначити можливість проведення процесу за двома варіантами:

– етапи 1, 2, 3 можуть бути суміщені в одному апараті;

– етапи 1 може протікати в окремому массообмінному апараті – абсорбері або скрубері, а етапи 2, 3 в апараті типу аеротенк (рис. 3.2).

Згідно цієї схеми органічні домішки, які знаходилися в викидах, поглинені циркулюючою промивальною водою в абсорбері *1* поступають в резервуар циркулюючої води *2*, тут дані домішки за допомогою активного мула піддаються мікробіологічному окислювальному розкладанню до повного розщеплювання їх на вуглекислий газ і воду. Дана вода насосом *3* знов подається в очисну колону *1*. Частина виділеного мула, що відстоявся, випускається з нижньої частини відстійника. Резервуар циркулюючої води постійно або періодично поповнюється живлячою водою. Для збереження концентрації рН циркулюючої води в неї подасться регулюючий агент і живильні речовини, що підсилюють активність мула.

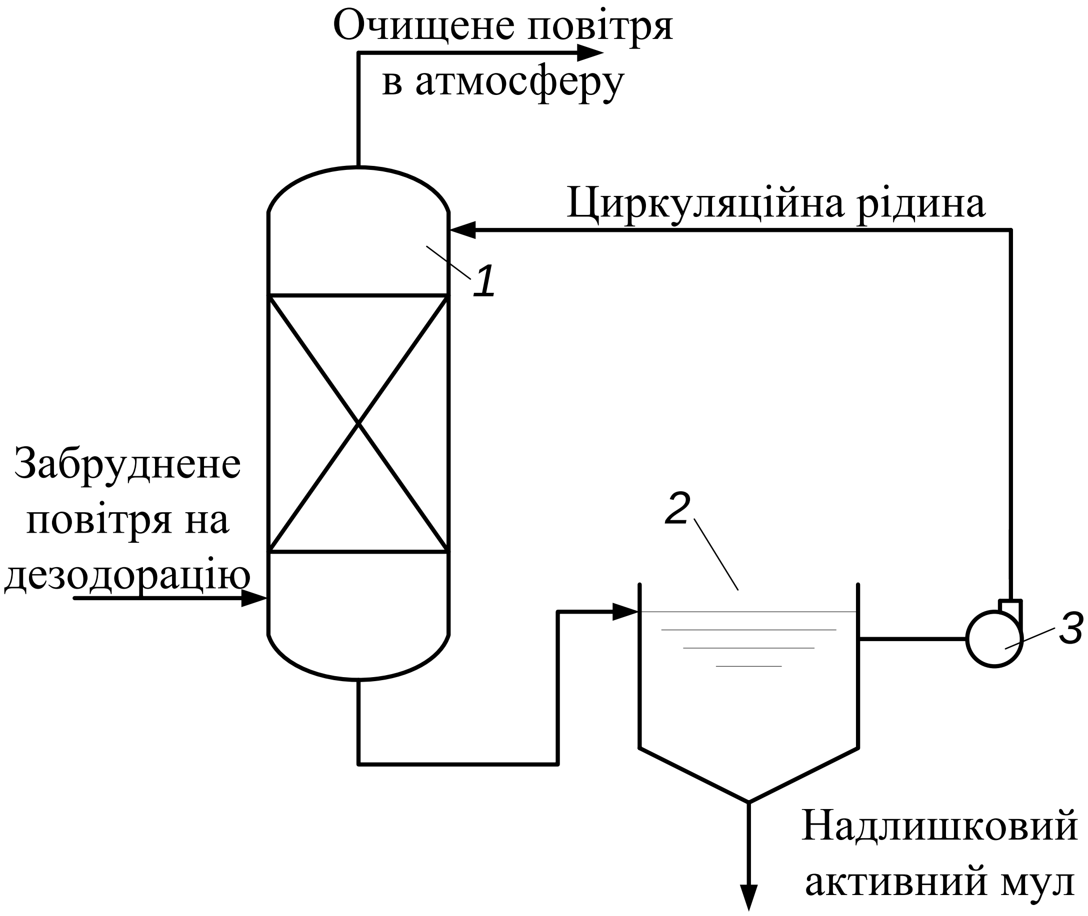


Рисунок 3.2. Схема дезодорація викидів в абсорбері з біохімічним окисненням в апараті типу аеротенк

3.2 Теоретичні основи процесу біофільтрації газових викидів

Біофільтрація є найбільш вигідною з економічної точки зору і найбільш відпрацьованою технологією очищення газів, що відходять. Вона може бути успішно використана для захисту атмосфери на підприємствах харчової, тютюнової, нафтопереробної промисловості, станціях очищення стічних вод, а також в сільському господарстві.

3.2.1 Ґрунтова дезодорація

При проходженні через ґрунт забруднення, що знаходяться в повітрі, затримуються в проміжках між частинками ґрунту, адсорбуються на поверхні

відважний частинок, розчиняються в ґрунтовій волозі і потім за допомогою ґрунтових мікроорганізмів піддаються окислювальному розкладанню або нейтралізації за рахунок хімічних реакцій інгредієнтів ґрунту.

Цей метод використовують переважно для очищення повітря від сірководня, фенольних сполук, а також нафтопродуктів. До переваг установок ґрунтової дезодорації відноситься:

– стабільність процесу;

– малі експлуатаційні витрати;

– простота управління.

Серед недоліків можна відзначити таке:

– потрібна велика площа для розміщення установок;

– необхідні спеціальні заходи захисту від погодних умов (дощу та снігу);

– біофільтрація лімітується температурними межами, допустимими для мікроорганізмів (нагріту газоповітряну суміш перед фільтрацією потрібно охолоджувати; у разі розміщення біофільтрів ґрунтової дезодорації за межами приміщень неможливо здійснювати очищення викидів взимку).

Грунт можна розглядати як великий біореактор з погано перемішуваним вмістом. Взаємодія забруднень з ґрунтовим середовищем можна зобразити схемний (рис. 3.3). Забруднення в грунті можуть бути присутніми в чистому вигляді (у мобільній або немобільній формі), утворюючи власну фазу; у розчиненому стані; у адсорбованій грунтовими частинками формі; у газовій фазі. Наприклад, ПАУ можуть знаходитися в 6 формах: відособленої, у вигляді рідкої плівки, адсорбованої на частинках опадів, адсорбованої на органічному матеріалі, розчиненої у воді грунтових пір, як тверда або рідка фаза в порах. Результуюча швидкість руху забруднення визначається проникністю, або гідравлічною провідністю грунтового середовища. Проникність залежить від властивостей рухомої фази (в'язкість, щільність) і твердої фази (розмір пір, структура, фізико-хімічні властивості).

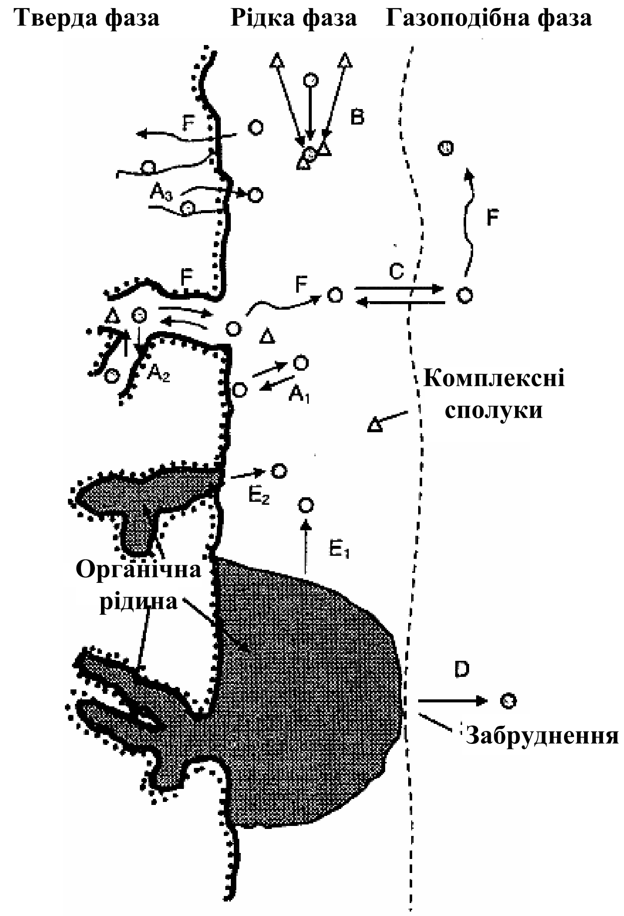


Рисунок 3.3. Схема взаємодії забруднень з ґрунтовим середовищем на межі розділу фаз (по A. Otten at a1l, 1997):

А – адсорбція/десорбція в твердій фазі в макро- (А1), мезо- (А2) і мікро- (А3) порах;

В – комплексоутворення з іншими речовинами у водній фазі;

С – випаровування з водної фази;

О – випаровування з органічної рідини;

Е – розчинення в органічній рідині з макропор (Е1) і мікропор (Е2);

Р – дифузія у водній фазі і в газовій фазі.

На поведінку хімічних сполук в ґрунті (здатність адсорбуватися, вилуговувати або піддаватися хімічному розкладанню) впливають тонкодисперсні ґрунтові колоїди. Речовини-комплексоутворювачі, що містяться в ґрунтовому розчині, розчинені макромолекули, мобільні колоїдні частинки діаметром приблизно від 0,01 до 10 мкм сприяють підвищенню розчинності

забруднень в ґрунтовій волозі. Крім того, в пористих ґрунтових шарах крупні частинки можуть рухатися разом з ґрунтовою рідиною швидше, ніж дрібні, які можуть затримуватися тріщинами, порожнечами в мінеральній матриці ґрунту. Тому прикріплені до колоїдних частинок розчинені речовини рухаються через пористе середовище швидше, ніж можна чекати, враховуючи адвентивний транспорт, розчинність з'єднань і їх здатність затримуватися нерухомою ґрунтовою матрицею в результаті процесів сорбції. Такий процес міграції забруднень називають полегшеним транспортом. Для протікання його колоїдні частинки, що діють як агенти полегшеного транспорту, повинні залишатися стабільними і не піддаватися агрегації або фільтрації у міру їх руху через водоносний пористий простір.

Управляючи колоїдною стабільністю і мобільністю за допомогою таких чинників, як pH, іонна сила, рідинна композиція, розмір частинок і стан колоїдів і/або забруднень, можна регулювати швидкість міграції забруднюючих речовин в шарі ґрунту. До складу колоїдів, які можуть об'єднуватися з органічними забрудненнями, входять глинисті мінерали, оксиди і гідроксиди заліза, алюмінію, фосфати, мікроорганізми, природні органічні речовини (гумінові і фульвокислоти), біологічний дебріс, бактеріальні полімери.

При русі в грунтовому середовищі в результаті адсорбційних і капілярних сил частина забруднень залишається позаду фронту просочування і утримується в твердій фазі ґрунту.

В процесі міграції забруднення розповсюджуються в горизонтальному і вертикальному напрямі. У міру того, як шлейф розчиненої речовини дрейфує убік від джерела забруднення (штуцер вводу газу на очищення), знижується його концентрація. При цьому в профілі концентрацій можуть бути локальні підвищення і пониження рівня вмісту забруднення в ґрунтовому середовищі, тобто зональне розповсюдження забруднення (диференціація).

Наступним етапом очищення, який відбувається одночасно з адсорбцією забруднених речовин, є їх десорбція та поглинання ґрунтовими мікроорганізмами, які окислюють їх до простих речовин.

3.2.2 Компостна дезодорація

Спосіб компостного очищення і дезодорації технічно аналогічний способу ґрунтової дезодорації, але як адсорбент у фільтрах використовують відходи тваринництва, екскременти дощових черв'яків, залишки деревних грибів або інші агенти ґрунтової основи [46]. Цей метод доцільно використовувати на тих самих підприємствах, де і утворюється компост: сміттєпереробні та сміттєспалюючі заводи, тваринницькі ферми тощо.

Переваги і недоліки даного способу аналогічні із способом ґрунтової дезодорації, проте, у разі компостної дезодорації залежно від виду використовуваного компостного фільтру існують обмеження за здатністю поглинання забруднень через те, що поглинаюча здібність кожного виду компосту до різноманітних компонентів забруднення різні і вимагають попередньої експериментальної перевірки. Як правило компостна дезодорація використовується для видалення фенольних сполук, сірководня, меркаптана, диметилсульфіда і ін.

Газоспоживаючі організми, іммобілізовані на твердих носіях і зібрані в спеціальних фільтрах, можуть функціонувати протягом тривалого часу (1,5–2 роки). Біофільтри принципово відрізняються від хімічних фільтрів тим, що вони піддають їх переробці до нешкідливих речовин (до води і вуглекислоти). Біофільтри практично весь час залишаються чистими, тобто не містять шкідливих речовин. Процес здійснюється шляхом продування через фільтр забрудненого повітря. Газові біофільтри можуть знайти широке застосування в багатьох областях народного господарства для видалення небезпечних для здоров'я людини газів техногенного походження, зокрема з атмосфери заводських цехів, електростанцій та ін.

Області застосування в основному охоплюють газові потоки з невисокими концентраціями забруднюючих речовин із станцій очищення стічних вод, харчової, хімічної, фармацевтичної промисловості, сільського господарства та ін.

3.2.3 Інертний носій і інші види носіїв

Спосіб біофільтрації через шар наповнювачів технічно аналогічний ґрунтовій і компостній дезодорації і очищення забрудненого НПР повітря. В якості фільтруючого шару використовуються: цеоліт, керамзит, полімерні матеріали, деревні відходи і т.д. Оскільки даний фільтруючий шар не містить популяції мікроорганізмів, вона вноситься у вигляді активного мула, адаптованого активного мула, асоціації або монокультур. Іноді доцільно спочатку нарощувати біоплівку на інертному носії за аналогією роботи біофільтрів для очищення стічних вод, а потім використовувати для очищення газів.

В порівнянні з першими двома способами біофільтрації він має свої переваги:

– фільтруючий шар має високу порозность і як наслідок невисокий гідродинамічний опір;

– використовувані популяції мікроорганізмів, адаптовані до конкретних джерел забруднень, дозволяють досягати високого ступеня очищення.

Проте, всі недоліки біофільтрації характерні і для даного методу, тобто можна очистити невеликі потоки повітря, а для великих потоків потрібна площа для розміщення установки.

Біофільтр складається з наступних частин (рис. 3.4), які характерні для біофільтрів різних типів біологічного очищення стічних вод:

– фільтруючого наповнювача, поміщеного в резервуар круглої або прямокутної форми в плані (тіло біофільтра);

– водорозподільного пристрою для рівномірного зрошування водою поверхні наповнювача;

– дренажного пристрою для видалення профільтрованої рідини;

– повітророзподільного пристрою для надходження повітря всередину біофільтра.

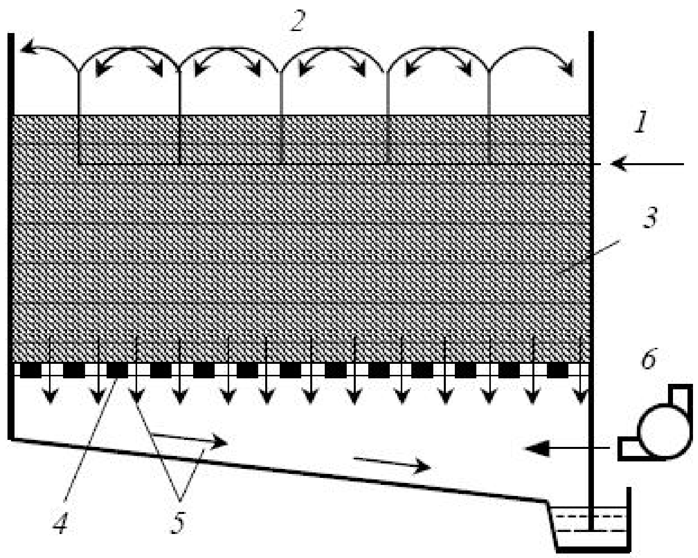


Рисунок 3.4. Розріз біофільтра

1 – подача зрошувальної вод; *2* – водорозподільний пристрій;
3 – фільтруючий наповнювач; *4* – дренажний пристрій:; *5* – стічна вода;
6 –повітророзподільний пристрій.

3.3 Теоретичні основи процесу біоабсорбції газових викидів

3.3.1 Установки типу аеротенк

Основні принципи дезодорації способом активного мула ті ж, що і в способі ґрунтової дезодорації, відмінність полягає в типі водної фази і процесі мікробіологічної дезодорації.

Якщо розглянути характерні особливості даного способу, то як його переваги можна відзначити наступне:

– інтенсивніше протікання абсорбционно-адсорбционни: процесів;

– можливість обробки великих об'ємів повітря з більшою концентрацією забруднень при тих же площах установки;

– вищий ступінь утилізації забруднень.

До недоліків відноситься наступне:

– неможливість застосування на місцях, де не передбачено очисне устаткування із застосуванням активного мула;

– потрібна велика площа.

3.3.2 Установка типу скрубера

Цей спосіб дезодорації полягає в тому, що усередині безперервно поточного газу, що містить забруднення, розпилюється і розсівається водний абсорбент що містить культуру мікроорганізмів. Основні принципи обробки ті ж, що і в установках типу аеротенк. Відмінність полягає у використовуваному устаткуванні.

Конструкції біоабсорберів грунтуються на принципі виникнення міжфазної дифузії між газом і рідиною у присутності мікроорганізмів і забезпеченні інтенсивної взаємодії в системі газ - рідина - клітина [47].

Застосовують біоабсорбери з рухомими і нерухомими пристроями, що забезпечують міжфазну взаємодію або без них. Як приклад можна привести конструкції біоабсорберів: без додаткових пристроїв – скрубер Вентурі; з нерухомими пристроями – тарілчасті колони з елементами насадки або без них; рухомими пристроями, що обертаються, типу ротаційного розпилювача та інші. Як правило, в якості апаратів-абсорбірів застосовуються стандартні тарілчасті та насадкові абсорбери, які застосовуються і для абсорбційної очистки газів [48]. Головною вимогою до конструкції очисного устаткування є висока ефективність масообмінних процесів для абсорбції як забруднюючих речовин, так і кисню з повітря, необхідного для біохімічного окиснення.

3.4 Аналіз наявних технологічних рішень використання апаратів біологічної очистки газів

Сьогодні в Німеччині, Нідерландах, Бельгії, США і Японії працюють сотні промислових біофільтрів.

Особливе місце займають колонні установки з елементами насадки тієї, що знаходиться в стаціонарному стані або в псевдозрідженому. Цей тип біоабсорберів за рахунок елементів насадки створює розвинену поверхню контакту фаз, сприяючу інтенсифікації массообмінних процесів.

Принципова схема біофільтрів для заводів сміттєвого компосту, підприємств вирощування худоби і утилізації відходів тварин однакова. Це означає, що весь газ, що очищається, через напірну камеру або канал потрапляє в розподільну систему, яка в існуючих нині установках часто знаходиться в шарі гравію. Оскільки шар гравію необхідний для кращого розподілу повітря, розмір зерен повинен бути таким, щоб не було відкладень частинок пилу і втрата тиску була б невеликою. Якщо вміст пилу в початковому газі дуже великий, то для захисту біофільтра рекомендується заздалегідь відокремлювати пил.

На заводі сміттєвого компосту сміття в барабанах інтенсивно змішується з водою або зневодненим мулом, подрібнюється, сортується і руйнується. При цьому розкладаються органічні речовини. Емісії від цього процесу руйнування містять, головним чином, етанол, діацетіл, ацетон, кадаверін, тупредін. Газ з барабанів і всього приміщення збирається в один потік і проходить спочатку через установку твердих частинок, де осідає велика частина пилу. Потім повітря зверху і збоку подасться в бетонований канат, що служить камерою для вирівнювання тиску. До цього каналу приєднані керамічні труби з отворами, які лежать в шарі гравію. Шар гравію має дренаж і ущільнений внизу для запобігання забрудненню ґрунтових вод. Зверху лежить вільно насипаний сміттєвий компост як фільтруючий шар. Висота фільтру вибирається гак, щоб навіть при нерівномірному розподілі повітря не було ніяких проривів, ті. повітря, що відходить, проходить певний відрізок фільтру вже в очищеному вигляді. Сміттєвий компост для біофільтра повинен бути свіжопросіяним, щоб забезпечити об'єм просвітів щонайменше, 40%.

Волога, що відноситься під час роботи потоком газу, що відходить, замінюється за допомогою зрошувальної установки, яка рівномірно розподіляє воду на поверхні фільтру. Важливо, щоб вологість шару фільтру підтримуюся рівномірно, щоб не утворювалися сухі ділянки які погіршують процес очищення.

На підприємствах по переробці тваринницьких відходів утворюються гази з дуже сильними запахами, що відходять, містять аміак, аміни, меркаптани, насичені і ненасичені нижчі жирні кислоти, альдегіди, кетон і інші вуглеводні. Оскільки при обробці утворюється порівняно мало пилу, попереднє відділення її не обов'язково.

На свинарських підприємствах від тварин і фекалій виходять запахи різної інтенсивності, що містять безліч хімічних сполук різних концентрацій. Разом з аміаком і іншими азотовмісними сполуками – амінами, амідами – це різні сірковмісні сполуками, включаючи меркаптани і сірководень, а також вуглеводні, спирти, складні ефіри, карбоніли, карбонові кислоти, феноли, крезоли, індоли.

Якщо біофільтр застосовується на птицефабриці, то відділення пилу в шарі гравію не може бути використано, тому що такий пил дуже погано розчиняється у воді і простим промиванням видалити її з шару гравію не вдається. Тут для видалення в напірній камері перед патрубками вставляють фільтруючі мати з великою поверхнею, наприклад, з розташованої нейлонової сітки або іншої подібної тканини. Ці фільтри механічно чистяться через декілька місяців роботи.

Фірма "Енсо-Гутцайт" (Фінляндія) розробила метод "Енсо-Біокс" для дезодорації смердючих викидів сульфатно-целюлозного виробництва.

Біофільтри "Енсо-Біокс" виконані у вигляді реактора, заповненого деревною корою, в який зверху подається вода і знизу газ. На поверхні і корі живуть мікроорганізми, що знешкоджують шкідливі з'єднання. Деревна кора служить для мікроорганізмів хорошим ґрунтом і джерелом живлення, в ній міститься в 10 разів більше мінеральних солей і мікроелементів, ніж в основній деревині, а зола з кори виявляє ця дуже цінною речовиною.

Установка "Енсо-Біокс" складається з двох послідовно сполучених біофільтрів: вологого, зрошуваного зверху, і сухого.

У мокрий біофільтр конденсат подається зверху. Мікроорганізми в шарі кори взаємодіють із забрудненнями і очищений конденсат витікає знизу.

Повітря, що виходить з фільтру, містить близько 10% смердючих газів, які відводяться у фільтр сухого типа, сюди вже можуть подаватися і інші смердючі гази заводу. У випадку якщо ці викиди містять невелику кількість пари води, у фільтр сухого типа слід подавати воду для зволоження. Очищені гази виходять зверху фільтру. Якщо

У Голландії, Франції проводяться дослідження по можливості використання біологічних установок з біофільтрами для очищення неприємно пахучих газів з сушильних для забарвлення ліній машинобудівних заводів. Випробувана пілотна установка дезодорації газів сушильно-обпалювальних печей ліній, забарвлень заводу фірми "Сітроен", що відходять (Франція). Установка дезодорації діаметром 0,25 м на висоту 2 м заповнена сумішшю торфу з активним мулом. Для запобігання злежуванню шар торфу роздільний гратами на чотири секції. У верхню частину колони разом з газами подаються живильні речовини (водний розчин фосфату). Що проходить через колонку розчин постійно рециркулюють. У даній системі немає ніяких рідких відходів. Розчин і грязь, що утворюється, виводять з нижньої частини колони. При швидкості газу 80 $м^3/м^2$ за годину на висоті 1,2 м і часу контакту 0,9 хвилин після 6-денної адаптації віддаляється 80-90% основних продуктів. При навантаженні 100 $м^3/м^2$ за годину ступінь очищення складає від етіл-бутілгліколей 75-90%, від гексилгліколя і етілгексанола 50-75%.

У Німеччині фірмою "Гебрюдер Вайс" створена промислова установка з біофільтрами. Це установка закритого типу, циліндрової форми відношення висоти до діаметру складає близько 2:1. У установці рухається дрібнозернистий компост, одержаний із сміття і освітленого шламу, по напряму зверху вниз назустріч газам, що відходять, підлягають очищенню. Біологічно активний компост вивантажується через підставу установки і знов завантажується за допомогою похилого конвеєра у верхню частину установки. Такий рухомий шар забезпечує рівномірне пронизування газів, і рівномірний хід у всьому біореакторі мікробіологічної реакції. Перетворення речовини на кожну одиницю об'єму біореактора не тільки більше, але і надійніше, ніж в установках

з біофільтрами, які використовуються в сільському господарстві. На хід біологічної реакції в такому біофільтрі роблять вплив зміна швидкості циркуляції і підготовки компосту і особливо вологість і температура компосту.

Ряд фірм зарубіжних країн, наприклад: фірми "Грейс" (США), фірма "Жерфо" (Франція), ряд промислових фірм Японії займаються розробкою біофільтрів для дезодорації викидів, від смердючих компонентів, починаючи, наприклад, від викидів ветсанутильзаводов, і закінчуючи викидами, що утворюються при сушці курячого посліду.

У роботі [49] представлені результати розробки і практичної реалізації біотехнологічного методу очищення газоповітряних викидів на лакофарбному виробництві.

Фірма "Нозі кикайка кенюосе" (Японія) пропонує також два нові варіанти дезодорації газів сушарок курячого посліду, що відходять, за допомогою натурального ґрунту.

З поліпшенням структури фільтрів і вибором відповідного фільтруючого матеріалу цей спосіб можна ще більше оптимізувати. Досліди показують, що залежно від типу забруднення повітря, що відходить, і використання різного фільтруючого матеріалу можна напевно одержати ще більшу продуктивність очищення на кожен кубічний метр фільтруючого матеріалу. Перш за все, це відноситься до використання сумішей різних фільтруючих матеріалів, що обіцяє забезпечити використання фільтрів з малим опором і малим об'ємом обслуговування, як це показав досвід використання фільтрів з волокнистого торфу і хворосту. При використанні очищення повітря, що відходить, з використанням біологічних фільтрів можна говорити про економічніший метод очищення в порівнянні з іншими, і значення цього методу в майбутньому, безумовно, зросте.

В даний час за кордоном розробляються різні методи і способи очищення газів, що відходять, за допомогою мікроорганізмів. Запропонований новий спосіб очищення газів від сірковмісних з'єднань на підприємствах хімічної і

газової промисловості шляхом пропускання газу із швидкістю 0,5-5,0 м/с через суспензію мікроводоростей хлорела, вирощуваних в нестерильних умовах.

При використанні ґрунтового методу дезодорації, навіть при високій швидкості фільтрації потрібні значні земельні площі. Так, наприклад, при швидкості фільтрації 0,5-1,0 $м^3/м^2$ на хвилину і витраті газу 2000 $м^3$/хв. земельні ділянки для біофільтру повинні складати від 2000 до 4000 $м^2$. Це істотно обмежує застосування ґрунтового методу. У протилежність цьому використання скруберна системи дозволяє обходитися достатньо компактним пристроєм навіть у разі великої витрати газу. Так при витраті газу 2000 $м^3$/хв.. експлутаційна площа не перевищує 50 $м^3$.

У вищезгаданих розробках виходили з того, що, оскільки циркулює біосуспензія, здібна до біологічної флокуляції, не можна застосовувати конструкції скруберів, які швидко забиваються. Скрубер повинен забезпечувати хороший контакт повітря і рідини.

В цьому відношенні ефективним і компактним пристроєм є колони з перфорованими тарілками, які широко розповсюджені в хімічній технології для проведення массообмінних процесів. Колона є скрубером простої конструкції, що забезпечує високоефективний контакт газу і рідини, а також дозволяє очищати великий об'єм газу при інтенсивному барботуванні через суспензію в пінному шарі.

В даний час на ряду зарубіжних підприємств розроблені і успішно застосовуються промислові установки мікробіологічного очищення газів, що відходять. Так, на приклад, тільки в Німеччині [30] працює 2,50 біофільтрів. Біофільтруючі установки використовуються на:

- підприємствах по виробництву компосту із сміття;
- очисних спорудах;
- установках з переробки трупів тварин;
- підприємствах інтенсивного змісту худоби (курей, свиней);
- виробництва желатину;
- бойнях;

- підприємствах з виробництва кров'яної муки;
- установках для переробки і сушки гною тварин;
- котлах витоплення жиру;
- апаратах переробки тютюну.

У Німеччині протягом багатьох років успішно експлуатуються біофільтри по мікробіологічному дезодорації газів, що відходять. Фільтруючим матеріалом є компост з відходів.

Фірма "Keramechemie" (Німеччина) розробила спосіб, який може бути використаний для видалення неприємного запаху газів, що відходять, в. виробництві хімічної кераміки, м'ясопереробних комбінатах.

Установка виготовлена з поліетилену і полівінілхлориду має дуже просту конструкцію, що обумовлено своєрідною областю застосування. Повітря, що відходить, проходить від низу до верху через напружену фольгою дротяну сітку, що містить зрошувану промивальною водою насадку з штучних матеріалів. Над насадкою "Біонет" розташований розпилювач промивальної рідини. Промивальна рідина збагачується активним мулом під час введення в експлуатацію, щоб на насадці утворився "біологічний шар" за допомогою якого здійснюється розкладання пахучих речовин. Для відділення захоплюваних крапель над розпилювачем вбудований краплевідділювач. Наступний далі осьовий вентилятор подає повітря, що відходить, через камін в атмосферу.

Під час роботи значення pH постійно підтримується між 6,2 і 6,7 за допомогою відповідного підведення свіжої води або додавання живильного субстрата.

Ступінь відділення в існуючих установках залежно від конструкції рівний 60-90%. Визначення проводилося через загальний зміст вуглецю або олфактометрично через одиницю запаху.

У 1999 р. об'єм загальносвітового ринку природоохоронних технологій, пов'язаних з контролем чистоти повітряного басейну, склав близько 30 млрд. доларів. За даними Агентства з довкілля охорони США сектора ринку, пов'язані з очищенням вентвибросів біотехнологічними методами, характеризуються

одними з найбільш високих темпів зростання (більше 10 % у рік). У промислово розвинених країнах в даний час існує гостра потреба в недорогих, доступних, зокрема для невеликих і середніх промислових підприємств, методах очищення вентиляційних викидів від ЛОС.

Згідно існуючим оцінкам, для створення потужностей по очищенню 1 $м^3$ повітря в годину методами біофільтрації необхідно від 6 до 15 (в середньому близько 10) доларів США капітальних вкладень. В даний час установка продуктивністю по повітрю 10,000 $м^3$/годину на світовому ринку стоїть від 50,000 до 200,000 доларів США.

У Росії сьогодні існує дуже мало розробок в даній сфері. Серед запатентованих за останній час можна виділити наступні.

Існує спосіб комплексного очищення газоповітряних викидів (Патент RU2099130), що включає процес одночасного очищення від домішок неприємно пахучих речовин і мікробного аерозоля, який здійснюється пропусканням газоповітряних викидів вертикально від низу до верху через просочений живильним середовищем біологічно активний фільтруючий матеріал при швидкості фільтрації 0,03 - 0,15 м/с, причому як основна частина біологічно активного матеріалу використовують солому злакових культур.

Використання соломи злакових культур як біологічно активного фільтруючого матеріалу забезпечує йому волокнисту структуру. Пропускання газоповітряних викидів вертикально від низу до верху крізь волокнисту структуру при швидкості фільтрації 0,03-0,15 м/с створює оптимальні умови для низькошвидкісного уловлювання мікробного аерозоля-туману.

Для підвищення ступеня очищення від мікробного аерозоля біологічно активний фільтруючий матеріал охолоджують зверху атмосферним повітрям [50].

Відомий біофільтр (Патент RU2083266) для комплексного очищення газоповітряних викидів мікробіологічних виробництв [51].

В цьому біофільтрі основну частину біологічно-активного фільтруючого матеріалу складає просочена живильним середовищем солома злакових

культур, а газовод відведення газоповітряних викидів виконаний у вигляді зазору між бічними стінками і перекриттям, причому перекриття має нахил від бічних стінок всередину до осі симетрії, а кут нахилу перекриття до горизонту складає 1–2°.

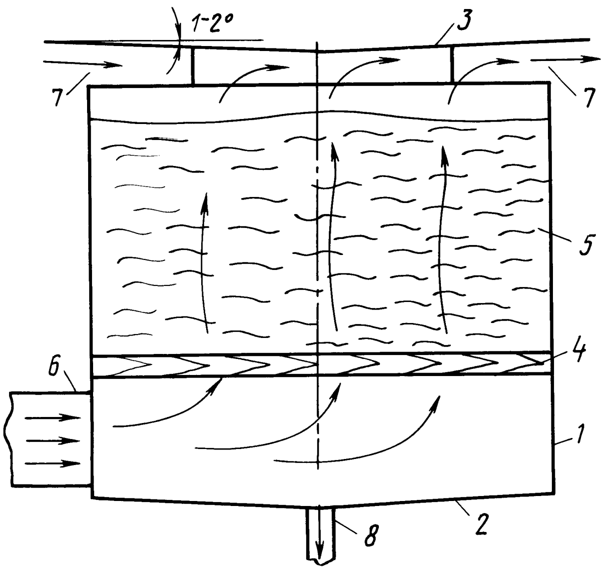


Рисунок 3.5. Вертикальний розріз біофільтра:
1 – вертикальні бічні стінки; 2 – днище; 3 – перекриття; 4 – опорні горизонтальні грати; 5 – шар біологично-активного фільтруючого матеріалу, основну частину якого складає просочена живильним середовищем солома злакових культур; 6 –газовод підвода газоповітряних викидів; 7 – зазор між бічними стінками і перекриттям; 8 – дренажне відведення.

Біофільтр містить замкнутий об'єм, утворений вертикальними бічними стінками 1, днищем 2 і перекриттям 3, усередині якого на опорних горизонтальних гратах 4 розміщений шар біологічно-активного фільтруючого матеріалу 5, патрубок підвода газоповітряних викидів 6 під опорні грати 4 і газовод відведення викидів після шару біологічно активного фільтруючого матеріалу, виконаний у вигляді 7 між бічними стінками 1 і перекриттям 3, причому перекриття 3 має нахил від бічних стінок всередину до осі симетрії, а кут нахилу перекриття до горизонту складає 1–2°.

Біофільтр працює таким чином. Газоповітряні викиди мікробіологічних виробництв, що містять мікробний аерозоль і домішки неприємно пахнучих речовин, поступають через патрубок підведення викидів 6 під горизонтальні опорні грати 4 і потім проходять вертикально від низу до верху крізь розміщений по ній шар біологічно-активного фільтруючого матеріалу 5, очищаються в ньому від мікробного аерозоля і домішок неприємно пахучих речовин і потім очищені через зазор 7 між бічними стінками 1 і перекриттям 3 викидаються в атмосферу.

Дослідно-промисловий біофільтр такої конструкції успішно експлуатується в холодний і теплий час протягом року для очищення газоповітряних викидів апарату посівних дріжджів на Пензенському дріжджовому заводі. Він виготовлений з доступних матеріалів і розташований на відкритому повітрі на даху виробничого корпусу. Після запуску біофільтр працює в безперервному автоматичному режимі без енерговитрат, не вимагаючи ніякого експлуатаційного обслуговування. Біофільтр площею 6,25 $м^2$ повністю очищає газоповітряні викиди витратою 2100 $м^3$/годину як від домішок неприємно пахучих речовин (органолептично неприємний запах після біофільтра не виявляється), так і від мікробного аерозоля (при концентрації кліток хлібопекарських дріжджів в газоповітряних викидах до біофільтра 600 000-800 000 кл/$м^3$ їх концентрація після біофільтра складає 250-500 кл/$м^3$).

Спосіб очищення газових викидів від нітрилу акрилової кислоти (НАК) (Патент RU2210430) характеризується тим, що він передбачає, що газові викиди, які містять НАК, заздалегідь пропускають через апарат з активованим вугіллям, обумовлюючий демпфуючий ефект, а потім через біоабсорбер з насадкою, що містить біокаталізатор на основі штамів Rhodococcus rhodochrous M8 або Rhodococcus rhodochrous M33 [52].

Принципова схема очисної установки представлена на рис 3.6.

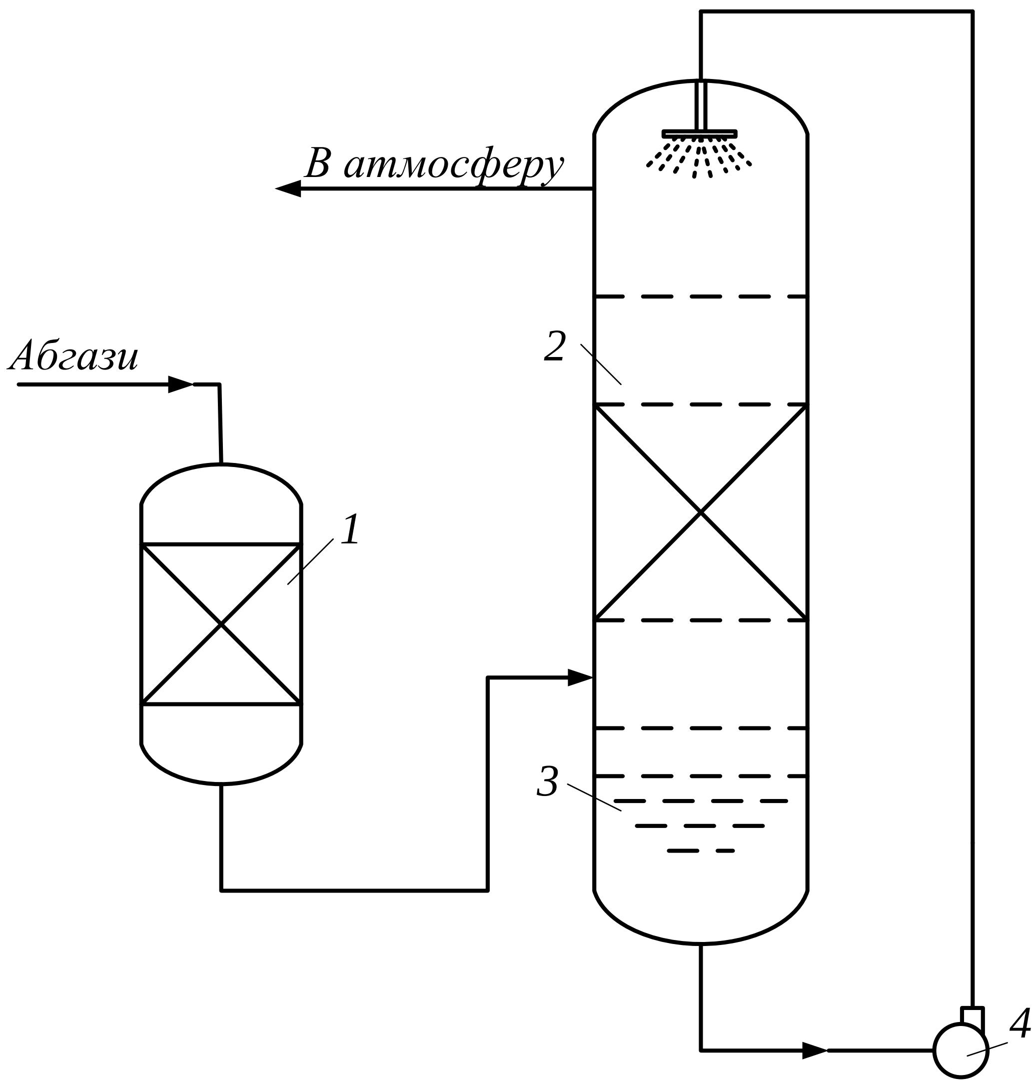


Рисунок 3.6. Схема очисної установки від нітрилу акрилової кислоти:

1 – демпфер з активованим вугіллям; 2 – насадочний абсорбер; 3 – збірка суспензії біокаталізатора; 4 – циркуляційний насос.

Апарат з активованим вугіллям виконує функції демпфера, що зменшує екстремально високі концентрації НАК в газах, що очищаються, за рахунок адсорбції. Згодом НАК поступово десорбіруєтся і переноситься потоком газів в біоабсорбер. Тривалість періоду десорбції НАК, поглиненого під час його пікових викидів, істотно перевищує тривалість викидів. Періоди викидів рідкісні і відносно короткочасні, тому концентрація НАК в газах на виході з адсорбера буде завжди нижчий вхідній піковій концентрації, а після деякого часу наблизиться до значень, звичайних для даного виробництва. Це дає можливість зробити роботу біологічного блоку очищення ефективнішої при

значно менших витратах біокаталізатора. Крім того, сорбція і десорбція НАК в демпфуючому апараті відбуваються в процесі експлуатації очисної установки, тому спеціальної регенерації вугілля не буде потрібно, і це значно знижує трудомісткість способу і спрощує технологію.

Установка біологічного очищення газів (Патент RU2108379) містить корпус з патрубками введення і виведення газів, що очищаються, перфоровані грати, розташовані упоперек корпусу, насадочні елементи, розташовані на гратах, циркуляційний контур, що включає насос з розпилювачем рідини і збіркою рідини, причому розпилювач рідини встановлений у верхній частині корпусу, що відрізняється тим, що як збірка рідини використаний аеротенк, повідомлений з нижньою частиною корпусу, розпилювач рідини виконаний у вигляді зрошувачів, встановлених по верхньому периметру корпусу, а перфоровані грати розділені на секції вертикальними перегородками, висота яких відповідає висоті насадочних елементів [53].

Спосіб очищення газів (Патент RU2106184) включає пропускання газу через біофільтр, що містить активні штами мікроорганізмів при зрошуванні їх водним розчином живильних елементів, необхідних для зростання мікроорганізмів. Газ заздалегідь пропускають через вуглеводневу фракцію, киплячу при температурі 220-350^{o}С, а зрошування проводять із швидкістю 0,5-1,2 м/с протягом 1-2 хвилин за температури 15-35^{o}С, причому здійснюють циркуляцію живильного розчину шляхом його подачі знизу біофільтра вгору з підживленням оборотної води в кількості, що забезпечує заданий рівень в ньому в межах 0,5-0,7 м. В якості активних штамів мікроорганізмів використовують як асоціацію штамів мікроорганізмів родів: Arthrobacter, Mycobacterium, Pseudomonas, нитчастих железобактерій і серобактерій в співвідношенні 0,7:0,15:0,1:0,05, які забезпечують очищення газів, що відходять, одночасно від органічних речовин і оксидів азоту, оксидів сірки, оксидів вуглецю і сірководня [54].

На першому ступені при контакті газу, що відходить, з вуглеводневою фракцією відбувається абсорбція гідрофобної пари важких смолянистих і конденсуючих ароматичних з'єднань.

На другій стадії газ, що містить такі домішки, як вуглеводні C_1-C_{10}, ароматичні вуглеводні, сірководень і оксиди азоту, сірки і вуглецю, очищається мікробіологічним способом.

Основне очищення газів від домішок відбувається у вертикальному біофільтрі, що представляє збій циліндровий апарат *1*, заповнений дротяними секціями *2* заввишки 1 м, діаметром меншим діаметру абсорбера на 4-6 мм, обтягнутими волокнистою насадкою для закріплення мікроорганізмів, що має поверхню 5000-10000 $м^2/м^3$ біофільтра. Об'єм біофільтра повинен забезпечувати час контакту газу з мікроорганізмами 1-2 хвилин. Залежно від кількості газу таких біофільтрів, що очищається, може бути декілька. Всі вони жорстко сполучені з горизонтальною місткістю *3* (див. рис. 3.7), забезпеченої колектором *4*, що є перфорованою трубою, через яку подається газ. Колектор розташований в місткості на відстані 0,3 м від її дна. За допомогою гідрозасува *9* в місткості підтримується рівень живильної рідини 0,5-0,7 м. Місткість забезпечена трубопроводами, що забезпечують перекачування живильного розчину знизу місткості на верх біофільтра *5*, підживлення оборотної води *6*, подачу живильних елементів *7* і повний злив рідини з системи *8*.

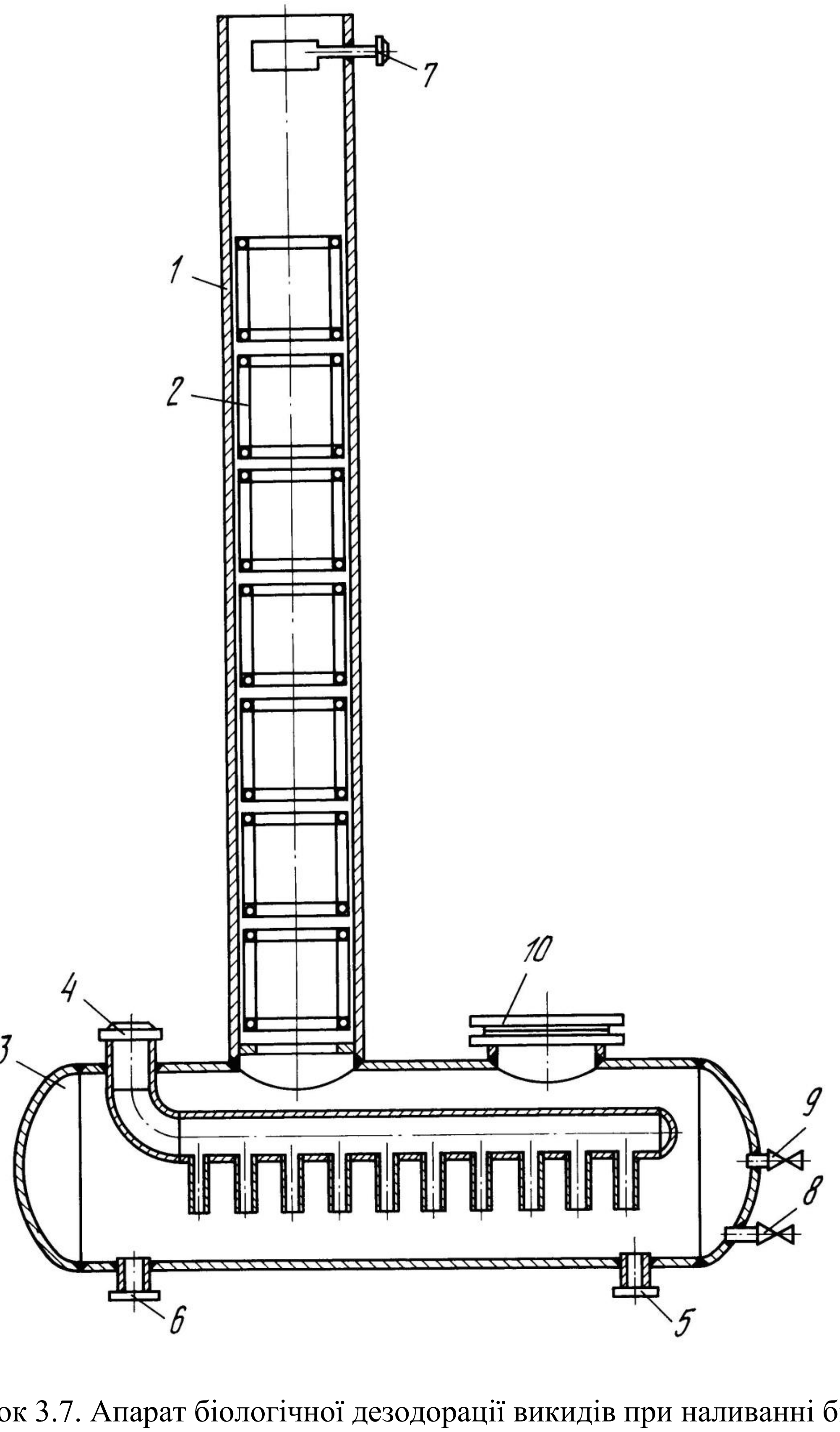


Рисунок 3.7. Апарат біологічної дезодорації викидів при наливанні бітуму

Гази, що відходять при наливанні бітуму, поступають знизу в ємність діаметром 2400 мм, заввишки 8200 мм, заповнену шаром металевої стружки з

неіржавіючої сталі, заввишки 800 мм і зрошуються зверху вуглеводневою фракцією, яка википає в межах 220-350оС. Потім газ поступає в низ горизонтальної місткості 3 через перфоровану трубу *4*, яка розташована на 0,3 м від дна місткості 3, де знаходиться живильна рідина з висотою стовпа 0,5-0,7 м. Висота стовпа живильної рідини підтримується на заданому рівні за допомогою гідрозасува *9*.

Відомий також спосіб для обробки газу, що містить сірководень (Патент RU2164167), в якому газ промивають в першому газовому скрубері лужною рідиною і відпрацьовану промивну рідину обробляють в аеробному реакторі киснем у присутності сульфідокиснюючих бактерій, і витікаючий потік з аеробного реактора повторно використовують в якості промивної рідини. Елементарну сірку, одержану при обробці киснем, витягують з витікаючого потоку, а витікаючий потік, з якого видалена сірка, обробляють в анаеробному реакторі сульфатвідновлюючими бактеріями і повертають в аеробний реактор. Установка для здійснення даного способу і спосіб також можуть бути використані для одночасного видалення SO_2, COS, NH_4 і HCN. У винаході забезпечується підвищення ефективності обробки газів [55].

Одними з найперспективніших для очищення повітря є біореактори з омиваним шаром. Ці установки характеризуються високою питомою продуктивністю: до 5000 кубометрів в годину при робочому об'ємі 1,5 кубометра. Такі малогабаритні установки на основі іммобілізованих мікробних клітках дуже ефективні для очищення повітря підприємств тваринництва і деяких фармацевтичних виробництв [56].

Принцип дії біореактора з омиваним шаром полягає в тому, що очищення газу відбувається під час його проходження через шар біокаталізатора, тобто носія, вкритого шаром мікроорганізмів, – біологічним шаром. Для іммобілізованих мікроорганізмів в якості носія використовуються штучні матеріали, наприклад, синтетичні полімери або активоване вугілля. Шар біокаталізатора омивається водою, що містить мінеральні солі, необхідні для живлення бактерій. Речовини, що підлягають деструкції, при проходженні

забрудненого повітря через шар біокаталізатора розподіляються між газовою фазою і водною плівкою, що покриває частинки біокаталізатора, дифундують через неї і руйнуються в біологічному шарі.

Інститут Біохімії ім. А.Н. Баха РАН – лідер російського ринку у області біологічних методів очищення промислових вентвикидів від пари летючих органічних сполук (ЛОС). Він розробило унікальну мікробіологічну технологію БІОРЕАКТОР, яка вигідно відрізняється від існуючих методів за своїми технічними параметрами, капітальних і експлуатаційними витратами. Основою технології БІОРЕАКТОР є консорціум природних іммобілізованих мікроорганізмів, спеціально підібраних і адаптованих для високоефективної (80-99 %) деградації різноманітних ЛОС, наприклад, ароматичних вуглеводнів, карбонільних, хлорорганічних і багатьох інших з'єднань. БІОРЕАКТОР також ефективний для видалення неприємних запахів [57].

З 1997 р. англійська компанія Sutcliffe Croftshaw за ліцензією випускає ці установки у Великобританії. За оцінками фірми Sutcliffe тільки у Великобританії можна вводити в функціонування до 3-6 установок в рік вартістю від 100,000 доларів США.

Біофільтраційна установка для очищення і дезодорації газоповітряних викидів Лабораторії «Технології промислового біосинтезу» рекомендується для очищення і дезодорації газоповітряних викидів від шкідливих органічних речовин, стосовно різних екологічно брудних виробництв, зокрема хімічних, нафтохімічних, металургійних, деревообробних, лакофарбних, харчових, сільськогосподарських та інших.

Спосіб заснований на мікробіологічній утилізації шкідливих органічних речовин з утворенням вуглекислого газу і води спеціально підібраними нетоксичними штамами мікроорганізмами (деструкціями забруднень), перевіреними і зареєстрованими в установленому порядку. Спосіб реалізується в новій високоефективній біофільтраційній установці, що забезпечує ефективне безперервне очищення відпрацьованих газоповітряних викидів від різних

органічних забруднень : фенол, ксилол, толуол, формальдегід, циклогексан, уайт-спірит, етилацетат, бензин, бутанол і ін.

Інститут ДержНІІсинтезбелок (Росія) розробив установку для очищення газоповітряних викидів багатокомпонентного складу мікробіологічним методом на підприємствах хімічної, хіміко-фармацевтичної, лакофарбної, полімерної і ін. галузей промисловості. Запропонована технологія дозволяє знешкоджувати легко летючі органічні речовини, сірковмісні з'єднання, ароматичні і нормальні вуглеводні. Забезпечує ефективність очищення від органічних забруднень при одноступінчатому очищенні не менше 97 %; розташовувати установки на дахах виробничих цехів, в безпосередній близькості від джерела викиду. Гарантує стабільну якість очищеного і дезодорованого потоку, в процесі тривалої, постійної експлуатації виключає продування системи і регенерацію біомаси.

У серпні 2003 року на Чебоксарськом агрегатному заводі проведені випробування абсорбційної біохімічної установки (АБХУ) очищення вентиляційного повітря від триетиламіну.

Очищення вентиляційного повітря здійснюється методом, абсорбції, з біологічною регенерацією абсорбенту в АБХУ 9.00.00.000, розробленою і поставленою УП "Газоочистка-Сервіс" (м. Мінськ). Штам мікроорганізмів для регенерації абсорбенту розроблений і поставлений ГНУ "Інститут мікробіології НАНБ"(м. Мінськ) [56].

Концентрація триетиламіну у вентиляційному повітрі складає: на вході в АБХУ – 780–1176 мг/м^3, на виході з АБХУ – 4–21 мг/м^3, тобто ефективність очищення вентиляційного повітря від триетиламіну склала 96–99%.

Концентрація фенолу, формальдегіду, бензолу на виході з АБХУ нижче за межу вимірювань.

Регенерація розчину, абсорбції, здійснюється біологічним методом, концентрація триетиламіну в розчині не перевищує 1,5 г/л (середнє значення), при непрацюючому технологічному устаткуванні концентрація триетиламіну знижувалася до 0,03 г/л.

Ефективність уловлювання шкідливих органічних і зважених речовин в абсорбенті (середні значення): фенол 98%; формальдегід 93,5%; ціаниди 93%; бензол 98%; триетиламін 87%; поліїзоцианати 93%; пил неорганічний 88%.

Таким чином можна констатувати, що розробки в цьому напрямі активно ведуться у всьому світі, хоча промисловий досвід в нашій країні ще не напрацьований.

РОЗДІЛ 4. Експериментальне дослідження процесів біохімічного очищення від забруднень

Підчас проведення досліджень була поставлена така мета: експериментально визначити кінетичні показники біологічної аеробної й анаеробної детоксикації газоподібних викидів, що містять формальдегід, метан, а також H_2S, SO_2 та NH_3. Ці речовини дуже розповсюджені і містяться окремо або разом у газових викидах багатьох підприємств хімічної, лісохімічної, деревообробної харчової галузей промисловості, а також у побутових стічних водах, розглянутих у першому розділі цієї монографії. Крім того ці речовини є представниками різних груп сполук (вуглеводні, аліфатичні, сірко- та азотовмісні), які піддаються біодеструкції та можуть бути утворені в наслідок первинного руйнуванні різними, у тому числі і біологічними методами. Тобто отримані експериментальні дані біодеструкції цих речовин, розроблені моделі і методики розрахунку реакторів можуть бути взяті за основу (з певними коригуючими поправками) під час розробки очисного обладнання від інших споріднених сполук. В ніякому разі, автори не претендують на повне і всебічне висвітлення питань біологічної очистки газоповітряних викидів, а лише узагальнюють літературний та власний досвід з питань, яким присвячена ця робота.

4.1. Устаткування і методика експериментального дослідження процесів біохімічного очищення

В лабораторних експериментальних дослідженнях встановлювали кінетичні характеристики біотехнологічної детоксикації формальдегіду, розчиненого у воді. Ці експерименти моделювали окиснення формальдегіду на етапі регенерації води при детоксикації газоподібних викидів (з концентрацією формальдегіду 50–100 мг/м^3) у біоскрубері, який складається з двох апаратів – абсорбера та аеротенка для регенерації води.

У установці об'ємом 2 дм^3 встановлювали показники біохімічного окиснення формальдегіду в аеробних і анаеробних умовах (рис. 4.1).

Експерименти з біологічного очищенню водного середовища від формальдегіду проводили з вільноплаваючою мікрофлорою. При дослідженні аеробного окиснення формальдегіду в установку через диспергуючий пристрій подавали повітря. Умови дисиміляційної денітріфікації – анаеробного окиснення формальдегіду – забезпечували за рахунок зниження концентрації кисню. Для цього при анаеробному очищенні води від формальдегіду використовували механічне перемішування суміші, мула, що запобігає утворенню газоподібних продуктів, що порушують процес біохімічного окиснення.

Цілий ряд видів мікроорганізмів здатний окисляти органічні сполуки, не використовуючи кисень в якості кінцевого акцептора протонів, в процесах так званого «анаеробного дихання». Найпоширенішим процесом «анаеробного дихання» є денітріфікація.

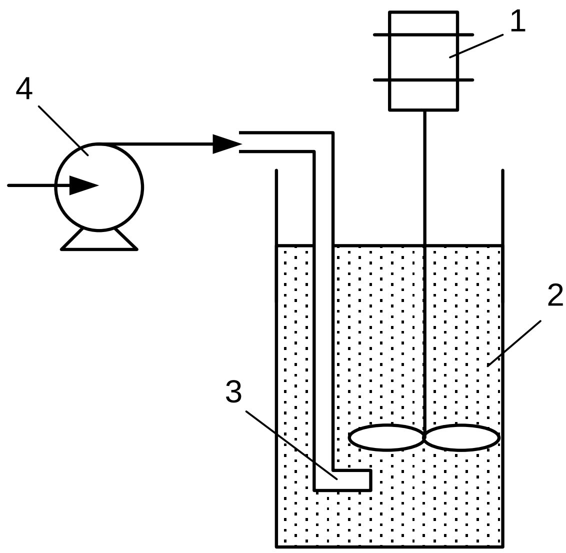


Рисунок 4.1. Принципова схема лабораторної установки для біотехнологічного очищення води від формальдегіду в аеробних і анаеробних умовах: 1 – механічна мішалка; 2 – рідина, мула; 3 – диспергатор; 4 – компресор

До денітрифікації спроможні до 75% видів мікроорганізмів, що здійснюють дихальний метаболізм органічних субстратів [58]. Представлялося доцільним порівняти ефективність аеробного методу біотехнологічного очищення середовища від формальдегіду з ефективністю видалення цього забруднення в анаеробному мікробіологічному процесі – дисиміляційної денітрифікації, в якій кінцевим акцептором протоном, що знімаються з формальдегіду, є нітрат.

Для проведення досліджень активний мул протягом одного місяця адаптували до формальдегіду у водному середовищі, починаючи з концентрації 20 мг/дм^3 і поступово доводячи її до 200 мг/дм^3. У водне середовище (водопровідну воду) вводили біогенні елементи – азот і фосфор ($(NH_4)_2SO_4$ і KH_2PO_4 – по 200 мг/дм^3). Концентрація біомаси при дослідженні кінетичних характеристик аеробного окиснення складала 2,3 г/дм^3.

Формування денітрифікуючого мікробіоценозу виконали шляхом автоселекції з активного мула в середовищі, що містить формальдегід і біогенні елементи у складі солей середовища Ворошилової і Діанової, рекомендованої для інтенсифікації мікробіологічної деструкції формальдегіду [59]. Додатково в середу вводили $NaNO_3$ для створення співвідношень ХПК: $N\text{-}NO_3$ рівного 6:1. Концентрація біомаси при анаеробному окисненні складала 2,2 г/дм^3. Мікробіологічні характеристики мікробіоценозу мула, сформованого шляхом автоселекції представлені табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Концентрація мікроорганізмів різних еколого-трофічних груп в мікробіоценозі, селекціонованому для окиснення формальдегіду

Еколого-трофічна група	Концентрація, кл/г сухої речовини
Сапрофіти	10^9
Метилотрофні бактерії	10^{10}
Нітрифікуючі бактерії першої фази нітріфікації	10^3

Концентрація формальдегіду у водному середовищі, рівна 1 г/дм^3, відповідала 50 г/дм^3 формальдегіду в газоповітряному середовищі [60].

Лабораторне моделювання процесів, що формують газоподібне середовище, і процесів, що відбуваються у фільтрі з активованого вугілля при очищенні газу, виконували в установці об'ємом 5 дм^3 (колона з оргстекла), схема якої представлена на рис. 4.2.

Для прискорення формування біологічної плівки на сорбенті (активованому вугіллі) його інокуліровалі мікрофлорою, виділеною в накопичувальну культуру з активованого вугілля промислового фільтру очищення газових викидів шахт каналізаційних колекторів і бетону каналізаційних шахт. Саме в каналізаційних колекторах, під час розкладання стічних вод утворюються подібні забруднення, саме тому мікроорганізми колекторів адаптовані до таких викидів.

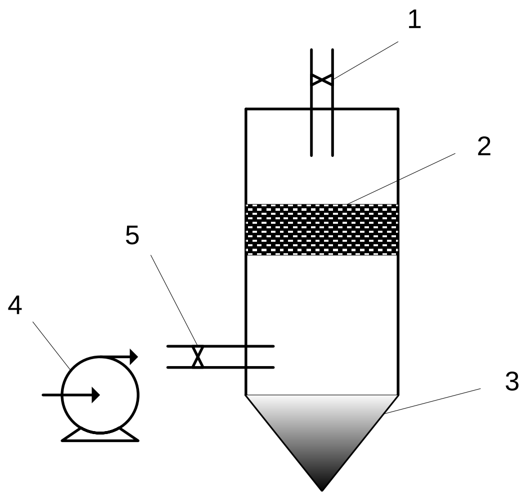


Рисунок. 4.2. Принципова схема лабораторної установки, що моделює біотехнологічне очищення газоподібних з'єднань:

1 – штуцер для відведення газу, що пройшов біотехнологічне очищення, і для відбору проб; 2 – сорбент з активованого вугілля; 3 – опади стічних вод; 4 – компресор; 5 – штуцер для відбору проб газового середовища, що утворюється в стічних водах донними відкладеннями, і для введення в стічні води додаткових з'єднань

У нижню частину установки поміщали стічну рідину і активний мул. Для ініціації анаеробних процесів, знижували окислювально-відновний потенціал і концентрацію кисню введенням сульфіду натрію. Формування газового середовища, що імітує газоподібні викиди прискорювали додаванням в стічну воду окрім Na_2S – гідроокиси амонія, а в газоподібне середовище над водою – CH_4. При дослідженні ефективності газоочистки на установці газову суміш відомого складу нагнітали в установку через штуцер 5.

Для експериментального дослідження процесу біотехнологічної детоксикациі сірководня, діоксиду сірки і аміаку в колонній установці з оргстекла об'ємом 5 $дм^3$ відпрацьовували технологічні параметри біохімічного окиснення розчинених у воді H_2S, SO_2 і NH_3 (рис. 4.3).

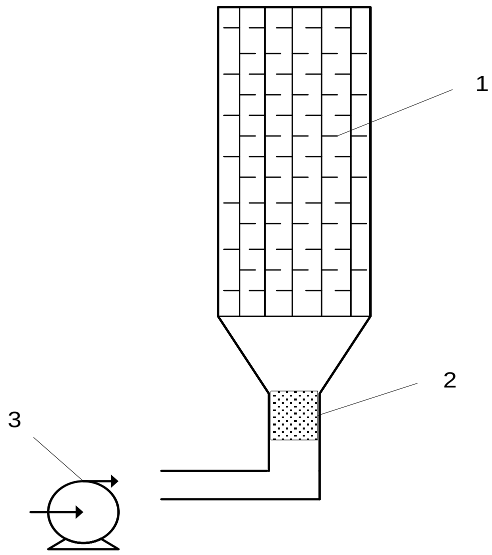


Рисунок 4.3. Принципова схема лабораторної установки для біохімічного очищення водного середовища від розчинених H_2S, NH_3 та SO_2:
1 – насадка з лавсанових йоржів, на якій іммобілізован спеціалізований мікробіоценоз; 2 – диспергатор; 3 – компресор

Місткість заповнювали водою з солями біогенних елементів і з'єднаннями сірки і азоту, що імітують продукти розчинення у воді H_2S, NH_3 та SO_2.

Установка включала систему подачі повітря через диспергатор, що забезпечує діспергацію потоку на дрібні бульбашки. У установку поміщали насадку (лавсанові йоржі) з щільністю заповнення 150-200 мм/дм^3 об'єму, на якій шляхом автоселекції формували спеціалізований іммобілізований мікробіоценоз. Інокульовали біореактор 1 накопичувальною культурою аммонійокиснюючих і тіонових бактерій. Концентрація біомаси складала близько 1,0 г/дм^3 об'єму установки. Накопичувальну культуру одержували на живильному середовищі Соріано і Уокера, в яке додавали 5 г/дм^3 $Na_2S_2O_3$ (з'єднання, використовуване в селективних середовищах для виділення тіобацил, що окисляють S^{2-}). Посівним матеріалом для накопичення тіобацил і аммонійокиснюючих бактерій служив бетон склепінної частини каналізаційних колекторів. Після інокуляції біореактора у водне середовище додавали солі біогенних елементів в концентраціях, які використовували в середовищі Соріано і Уокера з 400 мг/дм^3 $Na_2S_2O_3$. Після того, як на завантаженні сформувалася біоплівка (близько 0,06 г/г завантаження) і процес окиснення NH_4^+ і $S_2O_3^{2-}$ стабілізувалося, виконали експерименти по встановленню показників, біокінетики видалення розчинених H_2S, NH_3 і SO_2. Експерименти виконували у водному середовищі, в яке вводили солі фосфору, магнію і заліза згідно складу середовища Соріано і Уокера і, залежно від мети експерименту, з'єднання, що моделюють продукти розчинення якого-небудь з газів H_2S, NH_3 або SO_2 – Na_2S, Na_2SO_3 та NH_4OH відповідно.

Установка для експериментального дослідження процесу біотехнологічної детоксикації метану була виконана з оргскла об'ємом 5 дм^3 відпрацьовували технологічний режим окиснення газоподібного метану CH_4 (рис. 4.4).

У установці реакційний об'єм був герметично ізольований від зовнішнього середовища. Завантажувальний матеріал для іммобілізації метаноокисляющего мікробіоценозу в установці був лавсанові йоржі з щільністю 150–200 мм/дм^3 об'єму. Біомасу метанотрофних бактерій одержували на електівной середовищі по методиці, що рекомендується в [18].

Інокулятором служили донні відкладення з лабораторної установки, в якій моделювали лоткову частину каналізаційного колектора.

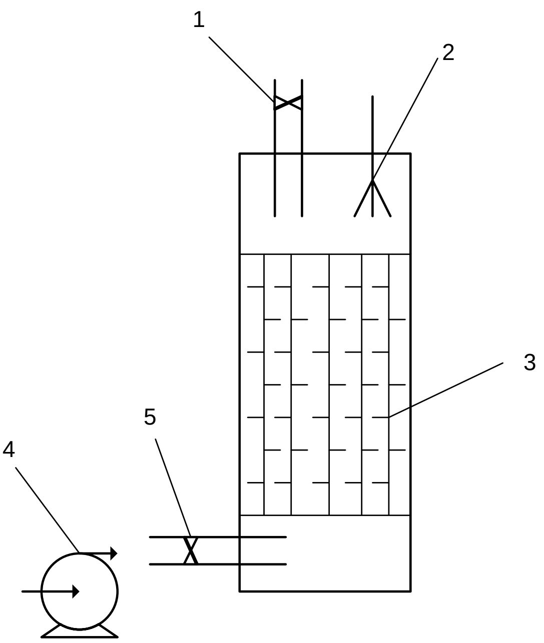


Рисунок. 4.4. Принципова схема лабораторної установки для біологічного очищення газоподібного середовища від метану: 1 – штуцер для відведення очищеного газу; 2 – спрінклерний пристрій для подачі зрошуючої рідини (живильного середовища); 3 – насадка з лавсанових йоржів, на якій іммобілізовано спеціалізований мікробіоценоз; 4 – компресор; 5 – штуцер для подачі газової суміші

Як свідчать дані табл. 4.2, в цьому мікробіоценозі концентрація метилотрофних бактерій достатньо висока. Разом з тим в біоплівці домінують сульфатредукуючі бактерії. Аерофільні (нітрифікуючі) бактерії були відсутні. Одержана концентрація метиллотрофних бактерій відображає присутність в середовищі метану.

Накопиченою біомасою зрошували лавсанові йоржі, щоб створити концентрацію 0,6 г/дм^3 реакційного об'єму. Потім в реакційний об'єм вводили газову суміш, що містить метан (концентрація 15-16 %). Біоплівку зрошували рідиною, сольовий склад якої імітував середовище, на якому проводили

накопичення асоціації. При проведенні експериментів по встановленню кінетичних характеристик біотехнологічного окиснення метану вагове співвідношення розпорошеної в біоскрубері води до минулого газу варіювали по рекомендації [41] в діапазоні від 1:10 до 10:1. Газову суміш подавали в установку за допомогою компресора 4, а проби відбирали через штуцер 1 через 10-15 хвилин.

Таблиця 4.2 – Мікробіологічний склад лоткової частини колектора

Еколого-трофічна група	Концентрація в біоплівці, кл/г $_{\text{сухої речовини}}$
Метилотрофні бактерії	10^6-10^7
Метанотрофні бактерії	10^3-10^4
Сульфатредукуючі бактерии	10^8-10^9
Нітрифікуючі бактерії	0

Концентрацію формальдегіду в модельному водному середовищі контролювали по показнику ХСК (оскільки інші органічні сполуки у воду не вводили) арбітражним і прискореним методом [61]. Хімічне споживання кисню (ХСК) характеризується кількістю кисню (або окислювача з розрахунку на кисень) в мг/дм^3, необхідним для повного окиснення органічної речовини, що знаходиться в розчині. Для визначення ХПК (прискореним методом) декілька мл розчину, що містить формальдегід, поміщають в колбу, додають 0,25 н розчин біхромата калія і 0,2 г сульфату ртуті і при інтенсивному перемішуванні додають декілька мл концентрованою сарною кислоти. Температура такої суміші через 2 хвилини підвищується до 100ºС, після чого суміш охолоджують до кімнатної температури. До одержаного охолодженого розчину додають 100 мл води і титрують надлишок біхромата калія 0,25 н розчином солі Мору. Значення ХСК, мг/л, розраховується за формулою.

Для визначення концентрацій S^{2-} (H_2S), SO_3^{2-} (SO_2) та NH_4^+ (NH_3) у водному середовищі використовували хімічні методи, що рекомендуються в

спеціальній літературі [61]: S^{2-} – за реакцією утворення метиленової сині, SO_3^{2-} – титруванням розчину йоду у присутності формальдегіду, NH_4^+ – з реактивом Неслера.

Колориметричне визначення концентрації S^{2-} за реакцією утворення метиленової сині. Далі, вимірюється оптична щільність одержаного розчину при □ = 670 Нм. За калібрувальною кривою знаходять значення концентрації S^{2-}, HS^-, H_2S, що відповідає знайденій оптичній щільності. Вміст сумарний H_2S, S^{2-}, HS^- S^{2-}, знаходиться за формулою. Знаючи pH розчину, за даними таблиць, знаходяться окремо концентрації HS^- та H_2S.

Для визначення концентрації SO_3^{2-} у колбу наливають декілька мл розчину для аналізу, потім до нього додають декілька мл гліцерину і розбавляють суміш дистильованою водою. До одержаного розчину додають декілька мл карбонату цинку або карбонату кадмію, добре перемішують і фільтрують, збираючи фільтрат. Далі, визначають концентрацію іонів ($S_2O_3^{2-}$) тіосульфату, для чого відбирають аліквотну порцію приготованого фільтрату і до неї додають декілька мл розчину формальдегіду, декілька мл оцтової кислоти і декілька мл розчину крохмалю. Потім одержаний розчин титрують розчином йоду до незникаючого синього фарбування. Кількість витраченого на титрування розчину йоду відповідає вмісту в розчині іонів $S_2O_3^{2-}$. Вміст $S_2O_3^{2-}$ розраховується по формулі. Потім визначається концентрація іонів (SO_3^{2-}) сульфіту, для чого в колбу в надлишку наливають розчин йоду, до якого додають декілька мл оцтової кислоти, аліквотну порцію фільтрату і декілька мл розчину крохмалю. Після цього відтитровують йод, що непрореагував, розчином тіосульфату натрію. Витрачена кількість на титрування тіосульфату натрію відповідає сумарному вмісту у воді іонів SO_3^{2-} і $S_2O_3^{2-}$. Вміст SO_3^{2-} розраховується за формулою, в яку входить кількість йоду, що пішла на титрування при визначенні концентрації $S_2O_3^{2-}$.

В основі визначення концентрації NH^{4+} лежить взаємодія іона амонію з реактивом Несслера, внаслідок чого утворюється йодистий меркурамоній жовтого кольору. Далі, вимірюється оптична щільність одержаного розчину

фотокалориметричним методом. Одержаний розчин повинен бути абсолютно прозорим. Концентрація NH^{4+} визначається по калібрувальній кривій. Кількість NH^{4+} розраховується за формулою.

Концентрацію метану в пробах газоповітряної суміші контролювали на газовому хроматографі «Колір-250», а також за стандартними методиками, які описані в роботі [63].

У мікробіологічних дослідженнях контролювали концентрацію наступних еколого-трофічних груп мікроорганізмів, що звичайно розглядаються при мікробіологічному моніторингу водних і ґрунтових екосистем [64, 65]:

– сапрофітів на щільному середовищі МПА;

– метанотрофних і метилотрофних на щільних ективних середовищах;

– тіобацил (Thiobacillus thiooxidans) на рідкому ективних середовищі;

– нітрифікуючих бактерій I фази (амонійокиснюючих) на рідкому елективному середовищі.

Методи обліку приведені табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Контроль мікробіологічних показників в вільноплаваючих і іммобілізованих мікробіоценозах

Контрольована еколого-трофічна група мікроорганізмів	Метод обліку
Метанотрофні мікроорганізми	Серійних розведень при посіві на щільне середовище [65]
Метилотрофні мікроорганізми	
Тіобацили (Thiobacillus thiooxidans)	Граничних розведень або титру при посіві в рідке середовище [66]
Тіобацили, утворюючі S^0	
Нітрифікуючі бактерії I фази	Граничних розведень або титру при посіві в рідке середовище [65]
Сапрофіти	Серійних розведень при посіві на щільне середовище [65]
Сульфатредукуючі	Титру при посіві в рідке середовище [65]

Природне живильне середовище, використане в дослідженнях – м’ясо-пептонний бульйон. Щоб зробити середовище щільним, її агарізують (додають 2% агар-агару). Синтетичні рідкі середовища готується як хімічний розчин, тобто навішування певних солей, необхідні для зростання конкретних еколого-трофічних груп мікроорганізмів, розбавляють водою. При необхідності синтетичні середовища агарізують. Для посівів на щільні живильні середовища їх заливають в чашки Петрі.

Метод граничних розведень полягає в тому, що в певне число (не менше 3) пробірок з елективним живильним середовищем вносять певний об'єм досліджуваної суспензії мікроорганізмів, послідовно розбавленої в співвідношенні 1:10. Після інкубації при певній температурі по відповідних таблицях розраховують кількість живих клітин мікроорганізмів, виходячи з відносного числа пробірок, в котрих відмічене зростання (помутніння, зміна кольору індикатора, газоутворення і ін.) при зараженні суспензією мікроорганізмів кожного даного розведення.

Метод серійних розведень полягає в тому, що на щільне середовище наносять певну кількість досліджуваної суспензії мікроорганізмів (спеціальним шпателем розтирають цю суспензію по поверхні середовища), послідовно розбавлену в співвідношенні 1:10. Після інкубації при певній температурі підраховують кількість колоній, що виросли на агаровій пластинці і розраховують кількість живих клітин.

Суху вагу біомаси в біореакторах з вільно плаваючою біомасою встановлювали гравіметрично. Суху вагу біомаси, іммобілізованої на твердих підкладках, контролювали гравіметрично за наступною методикою:

– відрізували зразок завантаження з біомасою з біореактора;

– збивали біомасу у воду;

– визначали вагу біомаси і вага завантаження, з яким її збили;

– знаючи загальну вагу завантаження в біореакторі, розраховували сумарну біомасу в біореакторі, а потім співвідносили її з об'ємом біореактора.

Вологість сорбентів і інших субстратів визначали по методиках, використовуваних при аналізі ґрунтів і будівельних матеріалів. Суть методу полягає у визначенні втрати вологи при висушуванні сорбенту до постійної ваги при температурі 106°С.

4.2 Статистична обробка експериментальних даних і форма представлення результатів експерименту

Початкові дані експерименту є таблицею пар значень концентрації шкідливої речовини – S і тривалості процесу його окиснення або розкладання – t_i. Розмірності цих параметрів в експерименті: [S] = мг/дм^3 і [t] = год (годин) - для води; [S] = об.% (об'ємні відсотки) і [t] = хв. (хвилини) – для газоповітряної суміші.

Кінематика процесу окиснення і розкладання шкідливих речовин характеризується його питомою швидкістю з, визначуваної як кількість видаленого в одиницю часу шкідливої речовини, віднесеної до початкової кількості вживаної біомаси. Розмірність питомої швидкості: [ρ] = мл/г·год – для води; [ρ] = мл/г·год – для газоповітряної суміші.

Важливим технологічним параметром є також початкова концентрація біомаси μ_0 – початкова кількість біомаси, віднесена до об'єму води або газоповітряної суміші. Її розмірність: [μ] = г/дм^3.

З визначення питомої швидкості і співвідношення розмірностей виходить формула

$$\rho = \frac{S_{i+1} - S_i}{\mu_0 (t_{i+1} - t_i)} \tag{4.1}$$

Формула (4.1) дозволяє на основі початкових експериментальних даних розрахувати питому швидкість окиснення, усереднену на тимчасовому проміжку від t_i до t_{i+1}. Знак «мінус» відображає убування концентрації при позитивній швидкості очищення.

У експерименті час t є незалежною змінною, а швидкість ρ і концентрація ρ – функціями.

Функціональна залежність концентрації від часу обробки $S_t=f(t)$ характеризує зовнішню, спостережувану кінематику процесу видалення шкідливих речовин з водного розчину або газоповітряної суміші. Знання такої залежності дозволяє кількісно оцінити продуктивність процесу біохімічного очищення, а також час, необхідне для досягнення повного очищення, тобто нульової концентрації шкідливих речовин. Пошук взаємозв'язку ρ і t доцільно почати з простої лінійної залежності.

Одержаний в результаті експерименту набір параметрів S_i і t_i дозволяє, окрім залежності $S_t = f(t)$, дати кількісну оцінку залежностям $\rho_t = f(t)$ та $\rho_s = f(S)$.

Залежність швидкості окиснення від тривалості процесу $\rho_t=f(t)$ несе в собі аналогічну інформацію, що і залежність $S_t=f(t)$.

Функціональна залежність швидкості видалення шкідливих речовин від їх концентрації $\rho_s = f(S)$ характеризує кінематику цього процесу на макро рівні. Залежність $\rho_s= f(S)$ – інваріант часу, тобто вона відображає на макро рівні біохімічні процеси, що становлять зміст біохімічного очищення. Пошук кількісного взаємозв'язку ρ та S доцільно почати з простого полінома другого ступеня.

Статистичну обробку експериментальних даних проводили на основі відомих співвідношень математичної статистики [94] для рівня значущості $\alpha = 0{,}05$.

Для оценки абсолютной точности получаемых зависимостей использовался доверительный интервал

$$\delta y = \pm \frac{t_s s}{\sqrt{n}} \qquad (4.2)$$

де t_s – критерій Стьюдента;

s – середньоквадратичне відхилення даних розрахунку від експериментальних значень;

n – число вимірів.

Середньоквадратичне відхилення даних розрахунку від експериментальних значень визначалося за формулою:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (y_{ei} - y_{pi})^2}{n-1}} \tag{4.3}$$

де y_{ei} – експериментальні значення;

y_{pi} – розрахункові значення.

Довірчий інтервал істотно залежить від числа вимірів, особливо при їх малій кількості.

Для оцінки тісноти зв'язку в рівняннях регресії застосовувався коефіцієнт детермінації або кореляційне відношення:

$$R^2 = 1 - \frac{s^2}{s_{cp.}^2} \tag{4.4}$$

де $s_{cp.}^2$ – середньоквадратичне відхилення експериментальних даних від їх середнього значення.

Середньоквадратичне відхилення експериментальних даних від їх середнього значення розраховується як:

$$s_{\text{ср.}}^2 = \sqrt{\frac{\sum (y_{\text{эi}} - y_{\text{ес}})^2}{n-1}} \tag{4.5}$$

де $y_{\text{ес}} = (\sum y_{\text{ei}})/n$ – середнє значення параметра в експеримент.

Коефіцієнт детерміації показує, яка частина спостережуваних змін досліджуваного параметра пояснюється пропонованою статистичною залежністю. На відміну від коефіцієнта кореляції, він дозволяє вимірювати тісноту зв'язку не тільки в лінійних залежностях. Коефіцієнт детерміації

змінюється в межах від нуля до одиниці. При $R^2 = 0$ – залежність відсутня, а при $R^2 = 1$ – має місце точна функціональна залежність.

Коефіцієнт детермінації істотно залежить від діапазону зміни досліджуваного параметра в експерименті. При малому відхиленні експериментальних даних від їх середнього значення, за інших рівних умов, він зростає.

Оцінка значущості рівнянь регресії проводилася на основі *F*-критерію Фішера. *F*-критерій оцінює відповідність середнього розрахункового значення параметра його середньому значенню в експерименті. При цьому мається на увазі, що існує аналітична залежність даного параметра від деякого аргументу, змінного в експерименті. Спостережуване або розрахункове значення F-критерію визначалося за формулою:

$$F_p = \frac{R^2}{1 - R^2} \tag{4.6}$$

При відношенні розрахункової величини критерію до його табличного значення більше одиниці $F_р / F_т > 1$ – залежність вважається значущою.

Розрахункове значення *F*-критерію дуже чутливо до змін коефіцієнта детермінації. Тому малий діапазон змін досліджуваного параметра приводитиме до різкого погіршення оцінки значущості залежності.

Остаточний висновок про значущість залежності повинен робитися як на основі комплексу вказаних вище статистичних оцінок, так і на характері і тенденції зміни погрішності в досліджуваному діапазоні.

4.3 Аналіз результатів експериментального дослідження процесів біохімічного очищення

Мікробіологічні дослідження активованого вугілля з лабораторної установки (рис. 4.2) виконували через 1, 2 і 3 місяці експлуатації (табл. 4.4, 4.5). Як видно, з даних табл. 4.5, концентрація метілотрофних бактерій в мікробіоценозі, що сформувався на завантаженні з активованого вугілля в процесі експлуатації, стійко знижувалася. Це було обумовлено активним розвитком тіобацил – продуцентів сірчаної кислоти, концентрація яких стабільно зростала і досягала значень 10^7 од./$г_{наповнювача}$. Життєдіяльність тіобацил призводить до накопичення сірчаної кислоти в плівковій волозі на активованому вугіллі і зниженню pH, що підтвердили дані фізико-хімічного дослідження завантаження, приведені табл. 4.4.

Таблиця 4.4 – Мікрофлора, іммобілізована на активованому вугіллі лабораторного фільтру

Тривалість експлуатації фільтру, міс	Концентрація бактерий, од./ $г_{наповнювача}$		
	Тіонових, що окиснюють S^{2-} до SO_4	Нітрифікуючих, які окиснюють NH_4^+	Метило-трофних
1	10^4	10^5	$0,8 \cdot 10^5$
2	10^5	10^4	$6,4 \cdot 10^2$
3	10^7	10^2	0

Таблиця 4.5 – Фізико-хімічні характеристики сорбенту з фільтру газоочистки в динаміці експлуатації

Тривалість експлуатації, міс	pH	Вологість, %
1	7,4	10,0
2	6,0	13,2
3	4,5	15,9

При цьому пригнічується розвиток нейтральних і ацидофобних видів бактерій, таких як метілотрофниє і нітрифікуючі. Необхідно відзначити, що метанотрофниє бактерії володіють аммонійокисляющей здатністю і, при обліку нітрифікуючих бактерій, можуть збільшити показники концентрації бактерій цієї еколого-трофічної групи. Але це явище не впливає на справедливість встановлених тенденцій дії асоціації тіобацилл на інші еколого-трофічні групи.

Результати дослідження ефективності очищення газоподібного середовища від H_2S, CH_4 і NH_3 представлені табл. 4.6 [67, 68]. Очищення газоподібного середовища від CH_4 після фільтрації через завантаження з активованого вугілля відбувалася тільки в перший місяць експлуатації установки. При подальшій роботі фільтру ефект видалення цього з'єднання став знижуватися і через три місяці впав до нуля. В той же час, ефект видалення H_2S стабільно зростав і через три місяці досяг практично ста відсотків. Ці дані добре узгоджуються з даними мікробіологічних досліджень, що показують динаміку розвитку мікробіоценозів, здатних окисляти сірководень і метан (табл. 4.4).

Таким чином, до видалення H_2S з газового середовища, що очищається, метаболізм тіобацилл пригнічуватиме розвиток метілотрофних бактерій. Тому для очищення газоподібних викидів з каналізаційних мереж від метану необхідно просторово і в часі розділити зону розвитку ацидофільних тіобацилл, що окисляють сірковмісні з'єднання, і зону розвитку метілотрофних бактерій, що окисляють метан.

Для реалізації такого послідовного очищення газоподібних викидів, що містять H_2S, SO_2, NH_3 і CH_4, можна використовувати установку (біореактор з омиваним шаром), висота якої дозволяє просторово розділити мікробіоценози, що окисляють H_2S і NH_3 (у яких домінують тіобацилли і нітрифікуючі) і що окисляють CH_4 (у яких домінують метанотрофниє мікроорганізми) або установку, що включає два біореактори: один для окиснення газоподібних домішок (H_2S, SO_2, NH_3), що добре розчиняються у воді, другий – для окиснення газоподібних з'єднань, що погано розчиняються (CH_4). У кожному

реакторі для підвищення швидкості процесів необхідно використовувати завантаження з іммобілізованнимі мікроорганізмами.

Таблиця 4.6 – Ефективність очищення газового середовища в лабораторній установці

Період експлу-атації, міс	Етап контролю	Вид газоподібного забруднення					
		H_2S		CH_4		NH_3	
		Концентрація, мг/м^3	Ефект очистки, %	Кон-центрація, мг/м^3	Ефект очистки, %	Концентрація, мг/м^3	Ефект очистки, %
1	До очистки	20,0	50,0	4,0	12,0	5,0	60,0
	Після очистки	10,0		3,5		2,0	
2	До очистки	22,0	72,7	3,5	3,0	–	–
	Після очистки	6,0		3,4		–	
3	До очистки	22,1	95,5	4,0	0,0	–	–
	Після очистки	1,0		4,0		–	

Установка подібного принципу (з двома біореакторами) була використана [69] для очищення димових газів. У запропонованій нами установці газ, що очищається, подається (як і при сухій фільтрації) в нижню частину установки – нижній біореактор з іммобілізованнимі мікроорганізмами. По своїх технологічних характеристиках він суміщає властивості біофільтра і біореактора з омиваним шаром. Як фільтруюче завантаження і підкладка для іммобілізації мікроорганізмів в нижньому біореакторі можна використовувати різні носії, стійкі до високих (до 10%) концентрацій сірчаної кислоти. У лабораторній установці використовували лавсанові йоржі, щільно упаковані в установці. Вологості газових викидів з каналізаційних мереж достатньо для створення оптимальних умов розвитку мікроорганізмів в плівковій волозі. Крім того, в цьому біофільтрі можна передбачити зволоження живильним середовищем, що подається у верхній біореактор. Гази, що добре розчиняються

у воді, – H_2S і NH_3, як свідчить досвід застосування біоскруберів [70], легко переходять у водну фазу. Погано розчинний у воді CH_4, минувши нижній біореактор поступає у верхній біореактор з омиваним шаром і іммобілізованнимі на ньому мікроорганізмами.

Живильне середовище подають дозатором через спрінклерний пристрій зверху назустріч потоку газу. Очищений газ відводять через штуцер у верхній частині біореактора. У першому біореакторі після інокуляції шляхом автоселекції в середовищі з H_2S і NH_3 формується мікробіоценоз, в якому домінують хемолітоавтотрофниє бактерії - тіобацилли і нітрифікуючі. У другому біореакторі з омиваним шаром, необхідно використовувати метанотрофні бактерії.

Нижній біореактор з іммобілізованнимі мікроорганізмами моделювали на лабораторній установці, зображеній на рис. 4.3, а верхній біореактор з іммобілізованнимі мікроорганізмами - на лабораторній установці, зображеній на рис. 4.4.

Результати експериментів за визначенням кінетичних характеристик біохімічного окиснення у воді представлені на рис. 4.5–4.12 і в табл. 4.7–4.9.

Експериментальні дані свідчать про те, що в діапазоні концентрацій H_2S у воді 15–120 мг/дм^3 швидкість окиснення змінювалася від 12 мг/г за годину у області мінімальних концентрацій до максимальних значень рівних приблизно 40 мг/г за годину (рис. 4.5).

Близькі і аналогічні по характеру результати зміни отримані і для швидкості окиснення SO_2 у воді (рис. 4.7).

У діапазоні концентрацій NH_3 у воді 2,5–20 мг/дм^3 швидкість окиснення змінювалася від приблизно 1.5 мг/г за годину при мінімальних концентраціях до максимального значення рівного 5 мг/г за годину (рис. 4.9) .

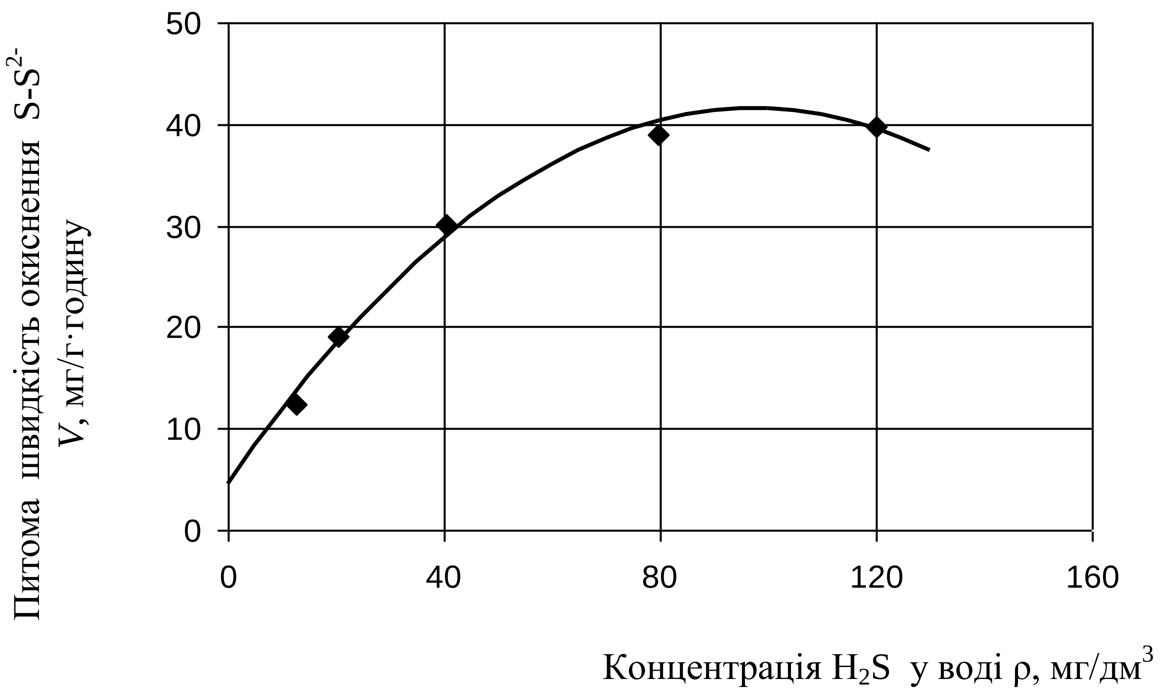


Рисунок 4.5. Вплив концентрації H_2S у воді на швидкість біосорбційного окиснення

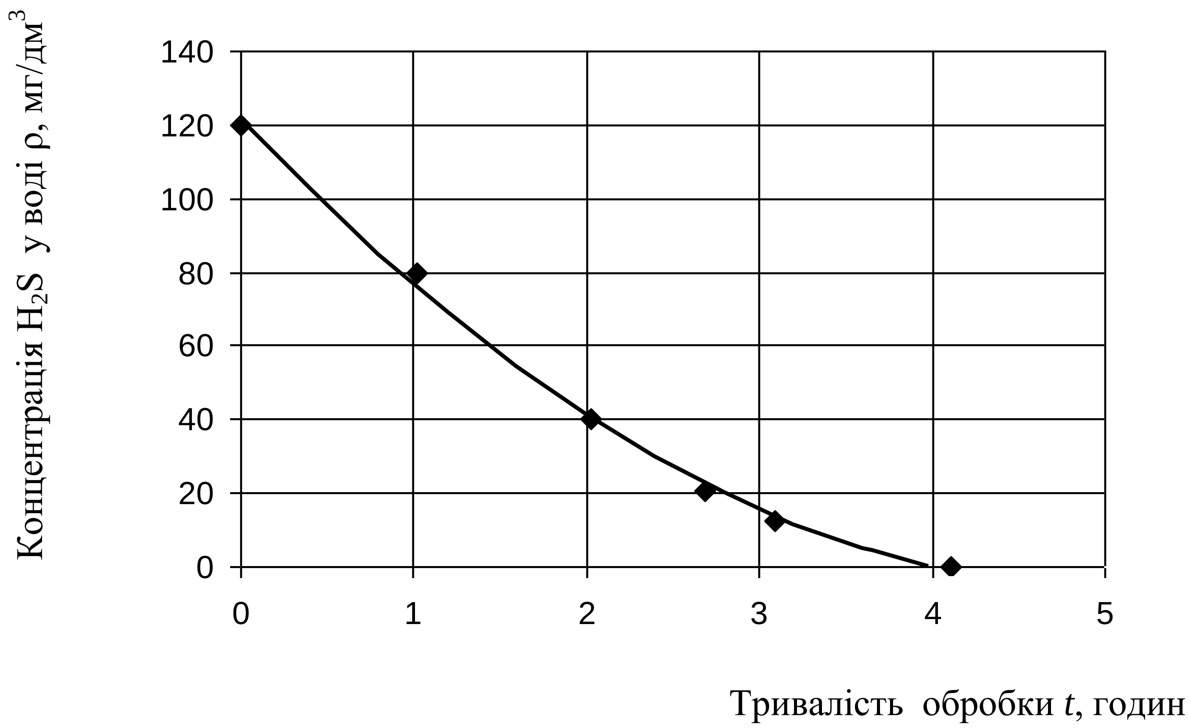


Рисунок 4.6. Вплив тривалості обробки на концентрацію H_2S у воді

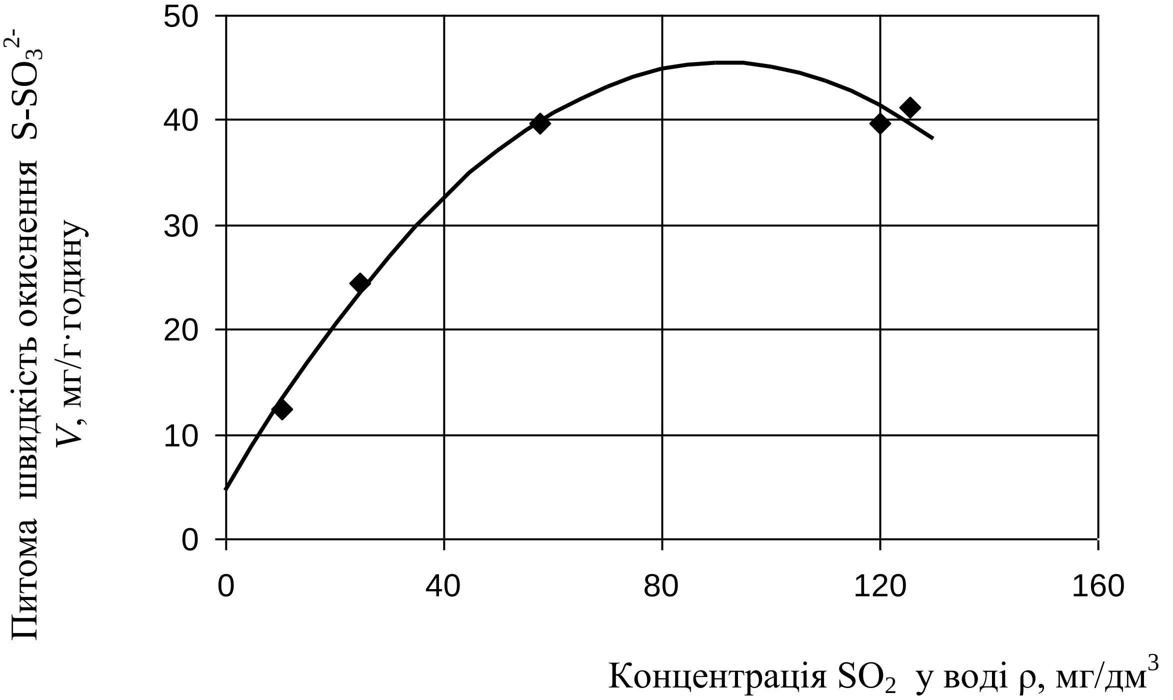


Рисунок 4.7. Вплив концентрації SO_2 у воді на швидкість біосорбційного окиснення

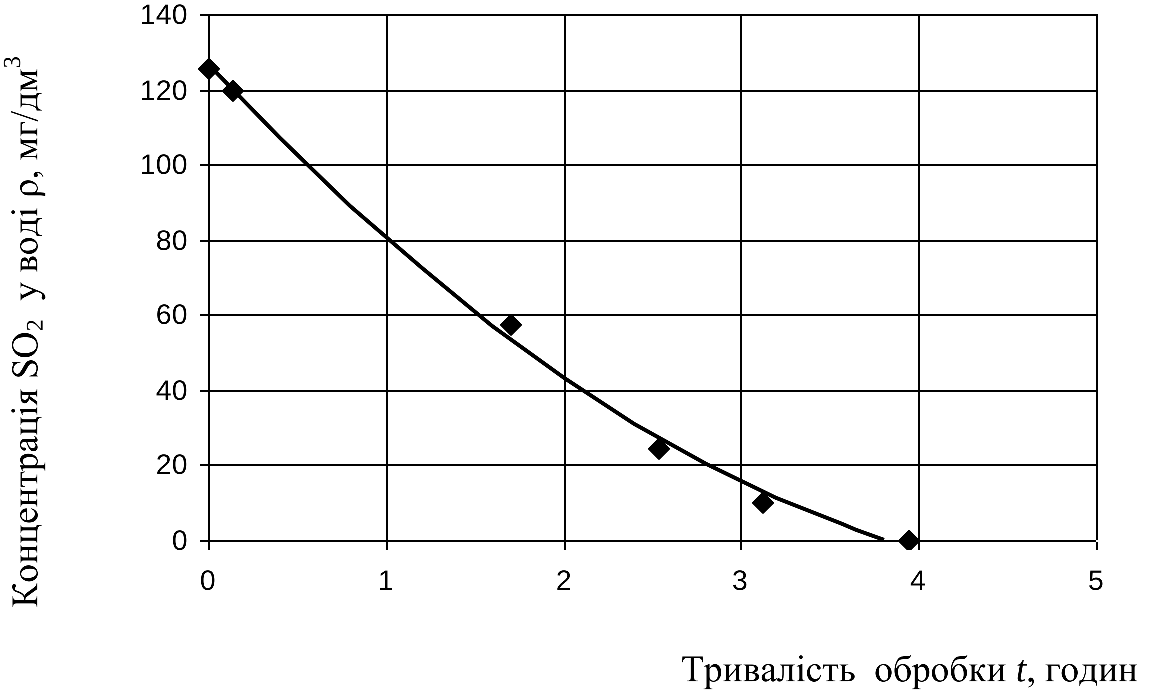


Рисунок 4.8. Вплив тривалості обробки на концентрацію SO_2 у воді

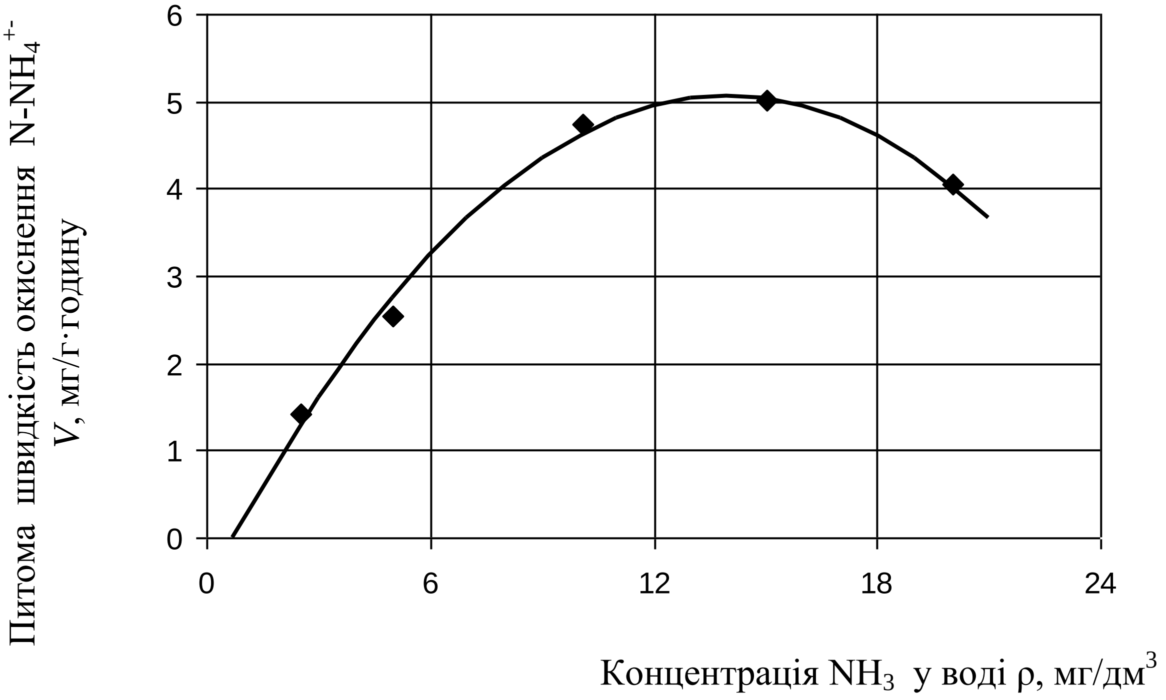


Рисунок 4.9. Вплив концентрації NH_3 у воді на швидкість біосорбційного окиснення

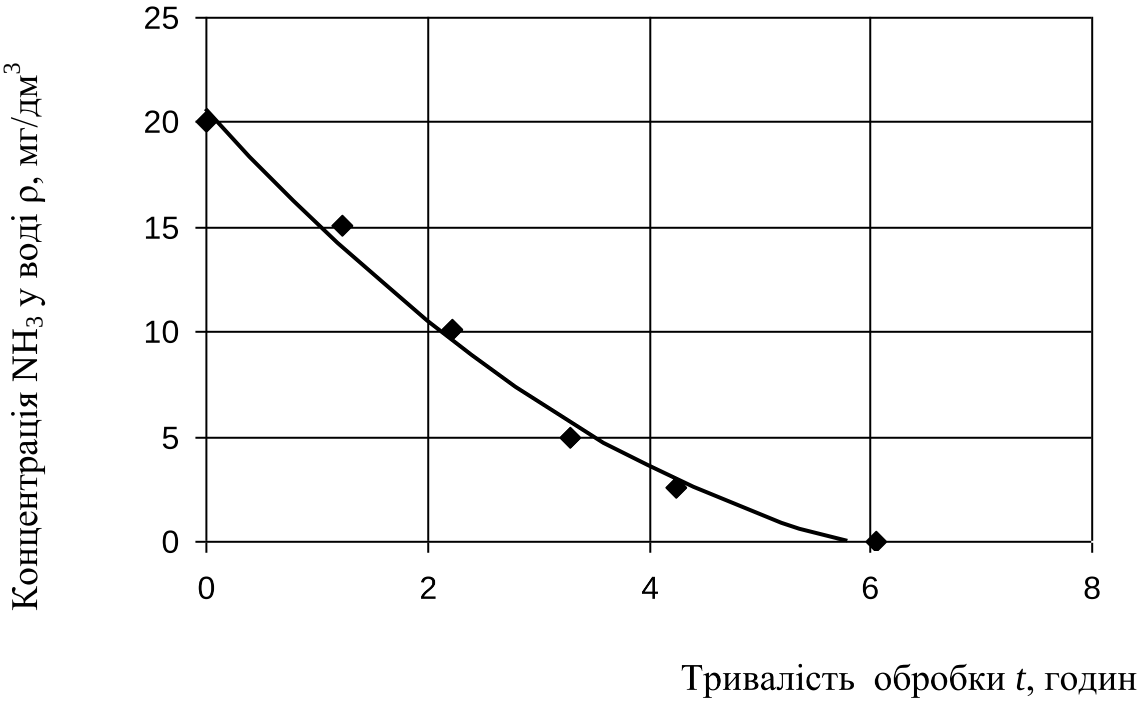


Рисунок 4.10. Вплив тривалості обробки на концентрацію NH_3 у воді

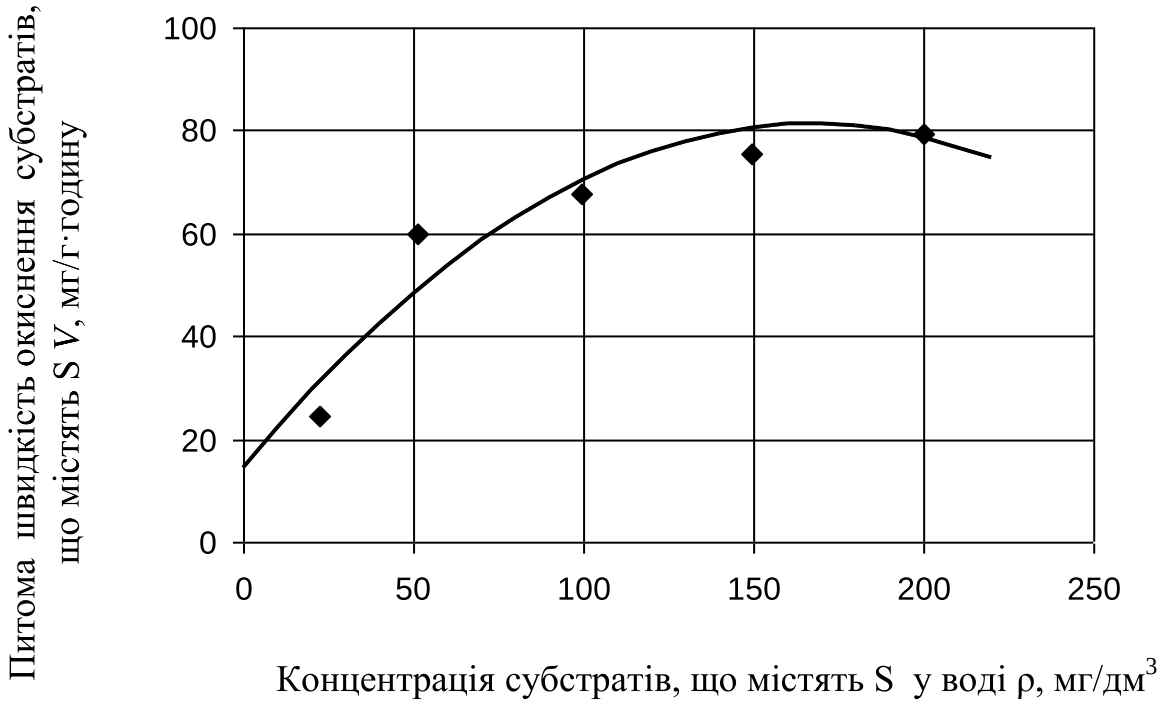


Рисунок 4.11. Вплив концентрації субстратів, що містять S у воді на швидкість біосорбційного окиснення

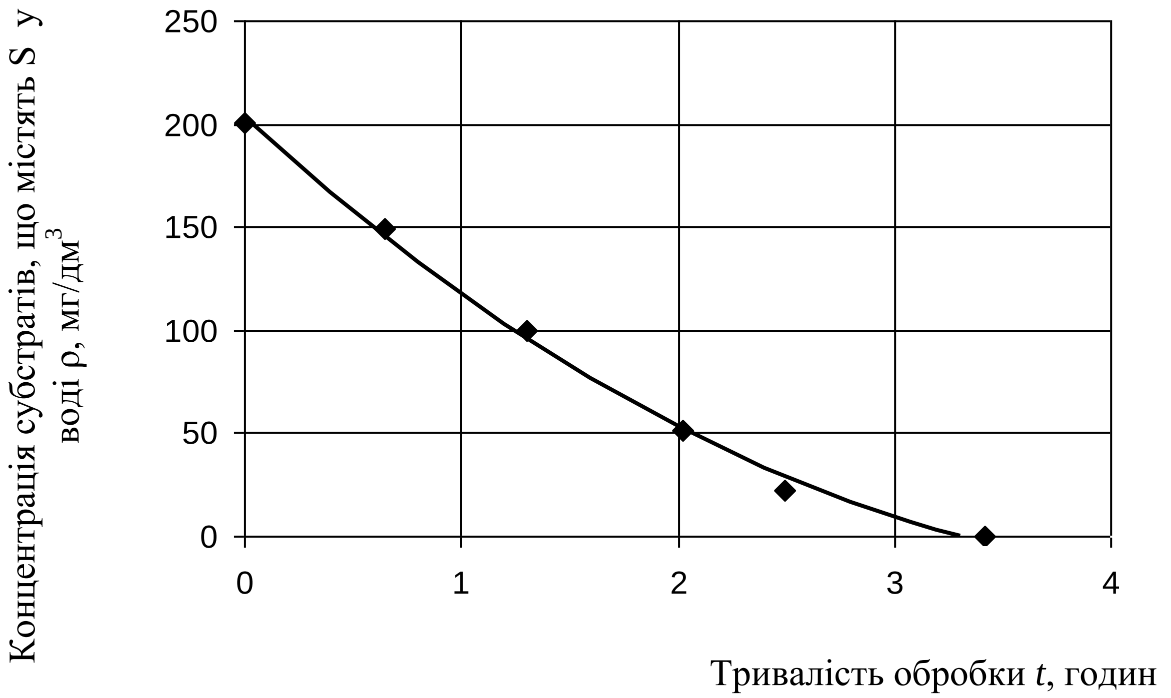


Рисунок 4.12. Вплив тривалості обробки на концентрацію субстратів, що містять S у воді

Таблиця 4.7 – Результати статистичної обробки експериментальних даних для залежностей вигляду «питома швидкість – концентрація»

Номер рисунка	V – функція ρ – аргумент	Коефіцієнти рівняння регресії вигляду $V=a\rho^2+b\rho+c$			Довірчий інтервал відхилень розрахунку від експерименту, δV	Коефіцієнт детерміації, R^2	Відношення розрахункового значення F- критерію до табличного
		a	b	c			
4.5	V – питома швидкість окиснення $S\text{-}S^{2-}$, мг/г·год. ρ – концентрація H_2S у воді, мг/дм^3	-0.003900	0.7593	4.5977	1.40	0.9913	17,72
4.7	V – питома швидкість окиснення $S\text{-}SO_3^{2-}$, мг/г·год ρ – концентрація SO_2 у воді, мг/дм^3	-0.004900	0.8950	4.5335	1.58	0.9899	15,26
4.9	V– питома швидкість окиснення $N\text{-}NH_4^+$, мг/г· год. ρ – концентрація NH_3 в воде, мг/дм^3	-0.02870	0.8039	-0.5545	0.15	0.9938	25,12
4.11	V – питома швидкість окиснення сірковмісних субстратів, мг/г· год. ρ – концентрація сірковмісних субстратів у воді, мг/ дм^3	-0.002400	0.8014	14.372	8.69	0.8971	1,36
4.13	V – питома швидкість окиснення CH_4, мл/г· год. ρ – концентрація CH_4 у повітрі, об. %	-2.2050	48.145	36.776	46.70	0.9391	1.66
4.15	V – питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду у воді, мг/г· год. ρ – концентрація формальдегіду у воді, мг/ дм^3	-0.00006794	0.1114	-0.5435	2.23	0.9333	1.51
4.17	V – питома швидкість анаеробного окиснення формальдегіду у воді, мг/г· год. ρ – концентрація формальдегіду у воді, мг/ дм^3	-0.0002950	0.6680	-84.234	0.07	0.99999995	1072801

Таблиця 4.8 – Результати статистичної обробки експериментальних даних для залежностей вигляду «концентрація – тривалість обробки»

Номер рисунка	ρ – функція t - аргумент	Коефіцієнти рівняння регресії вигляду $\rho = at^2 + bt + c$			Розрахунковий час досягнення нульової концентрації, t_0	Довірчий інтервал відхилень розрахунку від експерименту, δρ	Коефіцієнт детерміації, R^2	Відношення розрахунко-вого значення *F*-критерію до табличного
		a	b	c				
4.6	ρ – концентрація H_2S у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	4.9101	-50.137	121.78	3.98	2.32	0.9977	85.2
4.8	ρ – концентрація SO_2 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	4.6395	-50.915	126.60	3.81	2.91	0.9975	77.7
4.10	ρ – концентрація NH_3 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	0.3912	-5.8287	20.635	5.79	0.71	0.9923	25.5
4.12	ρ – концентрація сірковмісних субстратів у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	10.431	-95.982	203.26	3.30	4.18	0.9974	74.5
4.14	ρ – концентрація CH_4, об. % t – тривалість обробки, хвилин	0.001500	-0.3257	15.567	71.03	0.38	0.9959	40.0
4.16	ρ – концентрація формальдегіда у воді, мг/дм^3 t – тривалість аеробної обробки, годин	1.7857	-109.29	1004.3	11.26	10.5	0.9992	195.5
4.18	ρ – концентрація формальдегіда у воді, мг/дм^3 t – тривалість анаеробної обробки, годин	109.09	-794.09	1423.2	3.19	74.4	0.9944	19.1

Таблиця 4.9 – Результати статистичної обробки експериментальних даних для залежностей вигляду «концентрація – тривалість обробки»

Номер рисунка	ρ – функція t - аргумент	Коефіцієнти рівняння регресії вигляду ρ=at+b		Розрахунковий час досягнення нульової концентрації, t_0	Довірчий інтервал відхилень розрахунку від експерименту, δρ	Коефіцієнт детерміації, R^2	Відношення розрахункового значення *F*-критерію до табличного
		a	b				
4.6	ρ – концентрація H_2S у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	-30.368	110.91	3.65	9.99	0.9569	4.4
4.8	ρ – концентрація SO_2 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	-33.964	121.07	3.56	8.86	0.9765	8.2
4.10	ρ – концентрація NH_3 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	-3.4630	18.607	5.37	1.85	0.9477	3.6
4.12	ρ – концентрація сірковмісних субстратів у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	-60.739	187.11	3.08	14.8	0.9667	5.7
4.14	ρ – концентрація CH_4, об. % t – тривалість обробки, хвилин	-0.2153	14.664	68.1	1.03	0.9690	6.2
4.16	ρ – концентрація формальдегіда у воді, мг/дм^3 t – тривалість аеробної обробки, годин	-95.00	990.0	10.4	19.7	0.9972	56.5
4.18	ρ – концентрація формальдегіда у воді, мг/дм^3 t – тривалість анаеробної обробки, годин	-342.14	1205.0	3.52	363	0.8677	0.71

Аналіз результатів статистичної обробки експериментальних даних (табл. 4.7) свідчить про те, що з високим ступенем точності (величини довірчих інтервалів) і вірогідності (коефіцієнти детерміації і відношення спостережуваного значення *F*-критерію до табличного) залежності питомої швидкості біохімічного окиснення у воді H_2S, SO_2 і NH_3 від їх концентрації існують і мають вид кривої з максимумом . Про це ж наочно свідчить і зовнішній вигляд кривих (рис. 4.5, 4.7, 4.9).

З порівняння даних рис. 4.5, 4.7 і 4.11 витікає, що максимальна питома швидкість окиснення субстратів, що містять S, яка становить 80 мг/г за годину, практично вдвічі перевищує питомі швидкості окиснення H_2S і SO_2. Таким чином, можна стверджувати, що окиснення H_2S і SO_2 здійснюють різні тіобацилли, що не конкурують один з одним за сірковмісні субстрати . Інакше питома швидкість окиснення субстратів, що містять S, повинна була б складати близько 40 мг/г за годину .

Зменшення концентрації досліджених шкідливих речовин протягом більшої частини процесу біохімічного очищення близько до лінійного (рис. 4.6, 4.8, 4.10). Помітна нелінійність виявляється тільки при мінімальних концентраціях в кінці процесу. Про це свідчить і статистична достовірність застосування лінійної алежності для опису експериментальних даних .

В цілому, виконаний на лабораторній установці експеримент, з одержаного рівня швидкостей окиснення, показує технологічну застосовність біореактора для очищення від H_2S, SO_2 і NH_3.

Результати визначення кінетичних характеристик біохімічного окиснення CH_4 у біореакторі з омиваним шаром представлені на рис. 4.13 і 4.14, а також в табл. 4.7 - 4.9 .

Експериментальні дані свідчать про те, що швидкість окиснення СН4 змінювалася від приблизно 60 мл/гза годину у області мінімальних концентрацій до максимального значення близько 260 мл/г за годину (рис. 4.13) .

Одержаний градієнт переконливо показує наявність залежності питомої швидкості окиснення метану від його концентрації в повітряному середовищі біореактора з омиваним шаром .

Взаємна відповідність експериментальних точок і кривої рівняння регресії, виражена як візуально (рис. 4.13), так і кількісно великим коефіцієнтом детерміації (табл. 4.7), дозволяє з великою мірою достовірності стверджувати наявність максимуму на досліджуваній залежності .

Залежність концентраци CH_4 від тривалості обробки (рис. 4.14) носить слабо криволінійний характер, що підтверджується статистичною обробкою експериментальних даних (табл. 4.8, 4.9). При цьому очевидно, що велика частина залежності близька до лінійної і на ній відбувається найбільш інтенсивна зміна концентрації. Так, протягом перших 60 хвилин концентрація зменшилася з 15,5 до 1,0 про.%, а метан, що залишився, окиснювався протягом 15 хвилин .

Таким чином, кінематичні характеристики іохімічного окиснення CH_4 у повітряному середовищі якісно відповідають кінематичним характеристикам окиснення H_2S, SO_2 і NH_3 у водному середовищі.

В цілому, набуте кількісне значення питомої швидкості окиснення свідчить про технологічну можливість використання біореактора з повітряним середовищем як ступінь устаткування, призначеного для очищення від метану.

Відомі методи очищення газових викидів від формальдегіду за допомогою біотехнологічних методів грунтуються на аеробному мікробіологічному окисненні цього забруднення. Порівняльне дослідження аеробного і анаеробного мікробіологічного окиснення формальдегіду не проводилося.

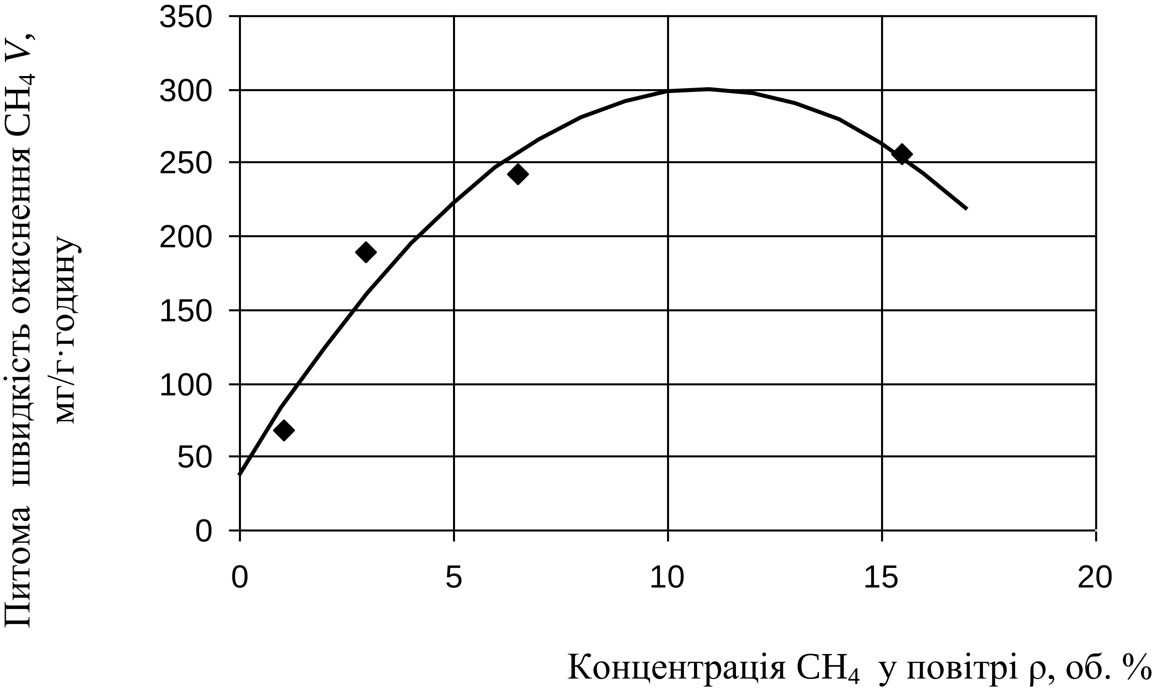


Рисунок 4.13. Вплив концентрації CH_4 у повітрі на швидкість біосорбційного окиснення

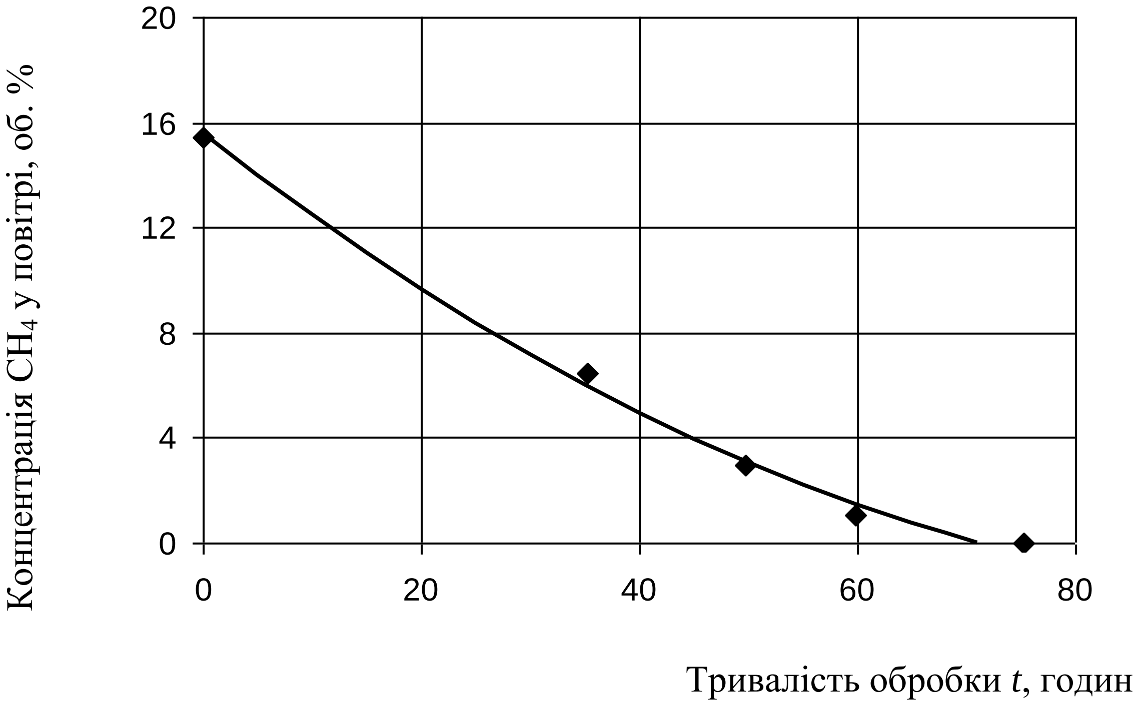


Рисунок 4.14. Вплив тривалості обробки на концентрацію CH_4 у повітрі

Результати експериментального дослідження аеробного мікробіологічного окиснення формальдегіду представлені на рис. 4.15, 4.16 і в табл. 4.7–4.9. Дані експерименту свідчать про те, що концентрація формальдегіду протягом восьми годин знижувалася за практично лінійним законом з 1000 до приблизно 250 мг/дм^3 (рис. 4.16).

Із-за зміни концентрації близького до лінійної, питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду слабо змінювалася в досліджуваному діапазоні концентрацій (рис. 4.15) . Разом з тим, результати статистичної обробки указують на наявність залежності з максимумом (табл. 4.7). Середня питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду складала в експерименті 40 мг/г за годину .

Результати експериментального дослідження анаеробного мікробіологічного окиснення формальдегіду представлені на рис. 4.17, 4.18 і в табл. 4.7–4.9. Одержані дані свідчать про те, що протягом чотирьох годин відбулося повне окиснення початкової концентрації формальдегіду, рівної 1400 мг/дм^3 (рис. 4.18). При цьомудосліджувана залежність характеризується істотною нелінійністю в кінці процесу, що підтверджується порівнянням даних статистичної обробки (табл. 2.7, 2.9).

Мінімальна питома швидкість анаеробного окиснення формальдегіду спостерігалася при малих концентраціях і складала 50 мг/г на годину. Із збільшенням концентрації питома швидкість окиснення зростала до максимальних значень, що перевищують 270 мг/г на годину (мал. 4.17). Значна зміна питомої швидкості анаеробного окиснення формальдегіду свідчить про наявність залежності вигляду «питома швидкість – концентрація» в даному процесі. Використання статистичних оцінок в даному випадку некоректно із-за рівності кількості експериментальних крапок числу коефіцієнтів в рівнянні регресії. Проте, одержана на основі рівняння регресії розрахункова крива (рис. 4.17), має максимум в діапазоні експериментальних даних .

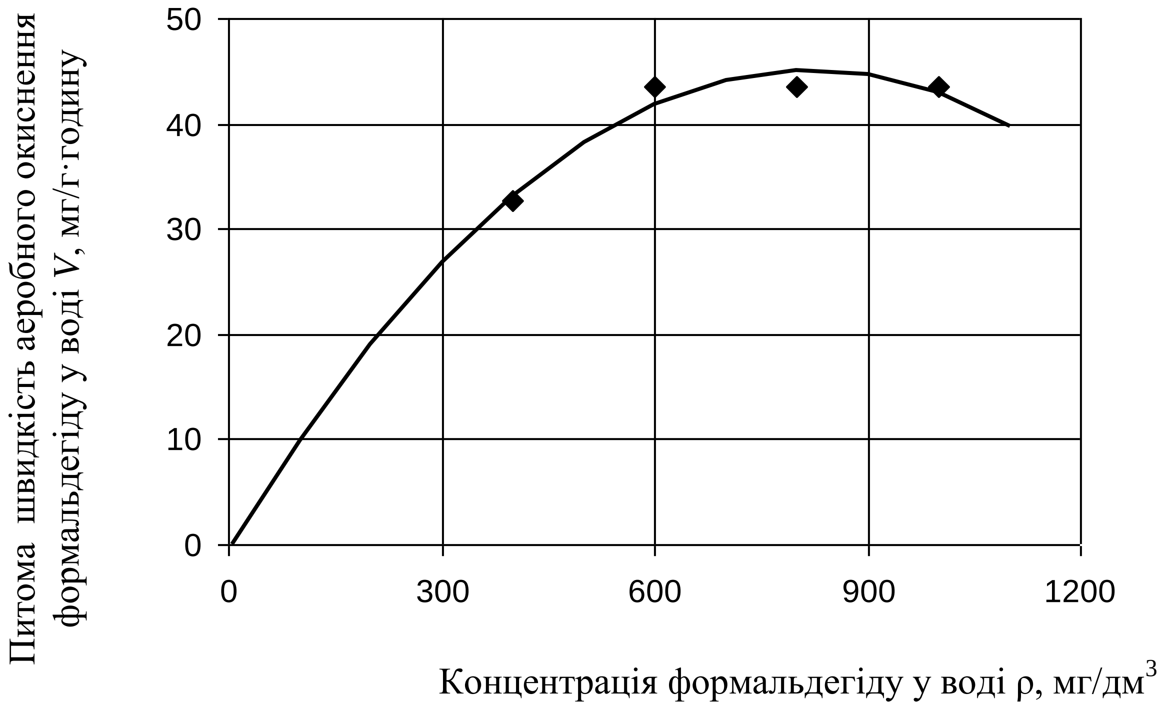


Рисунок 4.15. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість аеробного біосорбційного окиснення

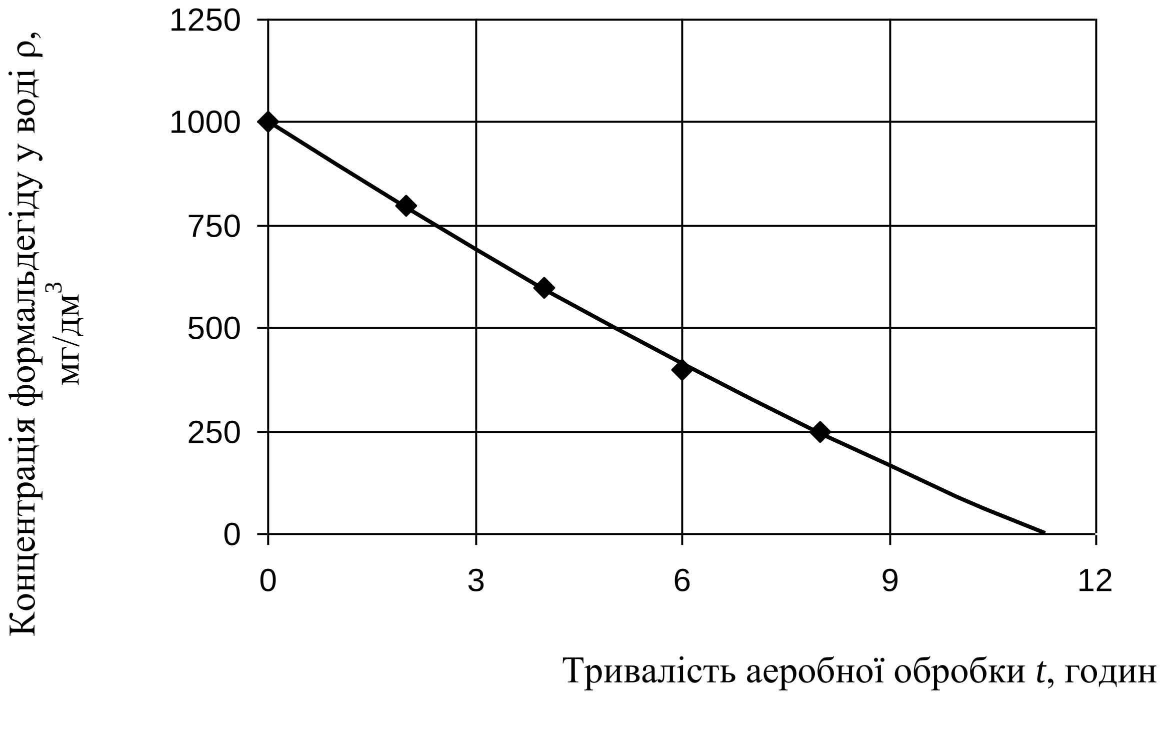


Рисунок 4.16. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді

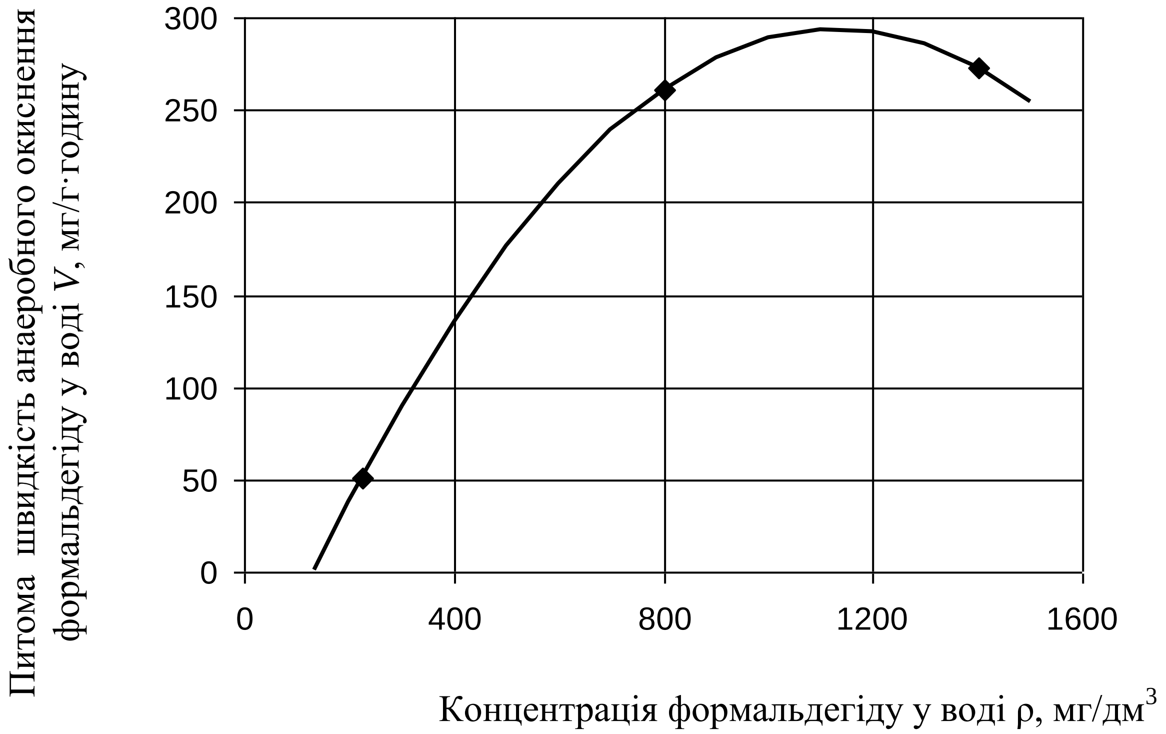


Рисунок 4.15. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість анаеробного біосорбційного окиснення

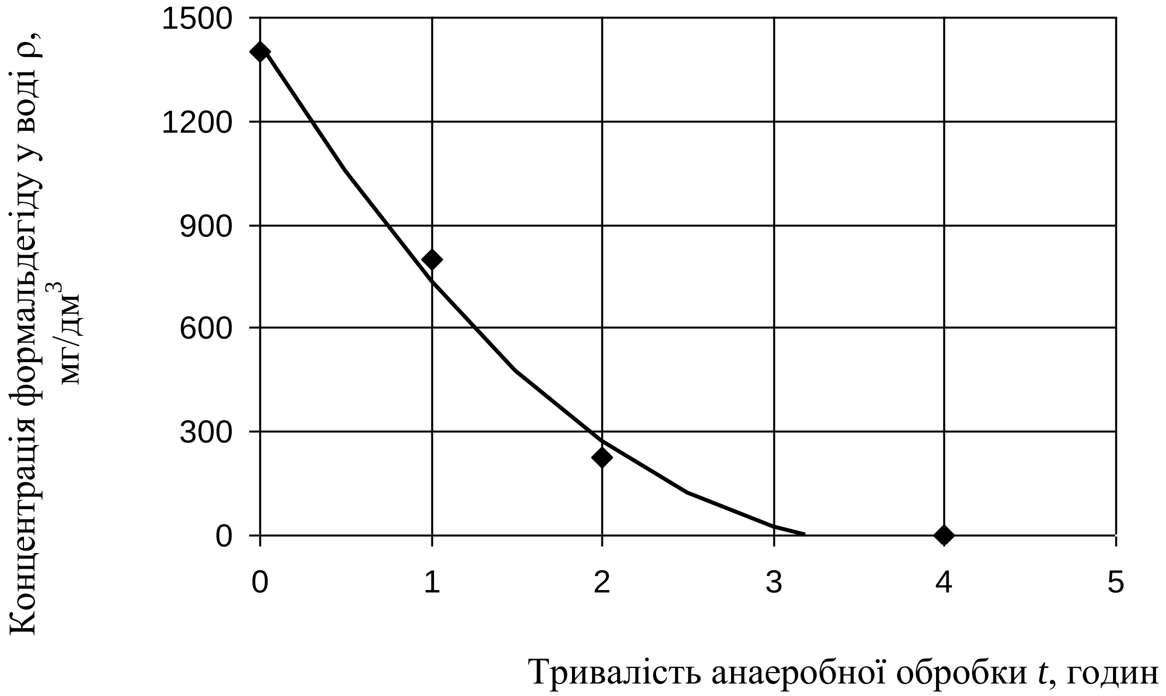


Рисунок 4.16. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді

Порівняння отриманих результатів для двох біохімічних процесів дозволяє зробити висновок про значно більшу ефективність анаеробного окиснення формальдегіду в порівнянні з аеробним. Максимальна питома швидкість мікробіологічного анаеробного окиснення формальдегіду більш ніж в шість разів перевищує значення цього параметра в аеробному процесі.

В цілому, проведений комплекс експериментів дозволяє зробити деякі узагальнення про характер зміни параметрів в процесі біотехнологічного очищення.

Залежність вигляду «концентрація – тривалість обробки» на значній частині діапазону може бути описана прямою лінією. У області малих концентрацій більшою чи меншою мірою з'являється викривлення, надаючи кривій вигляду гіперболи і, тим самим, збільшуючи тривалість обробки, необхідну для повного видалення забруднення. При цьому простота зовнішнього вигляду залежності не являтся підтвердженням простоти її дійсної структури. Поліном другого ступеня і, тим більше, лінійна залежність не можуть моделювати складний внутрішній зміст процесів біохімічної очистки і тому не придатні для їх опису.

Статистична значущість опису кривих вигляду «питома швидкість – концентрація» поліномом другого ступеня доводить тільки наявність функціонально залежності з максимумом. Рівняння регресії у вигляді полінома другого ступеня в загальному випадку не відповідає очевидній умові проходженню кривої через початок координат. При нульовій концентрації питома швидкість окиснення дорівнює нулю, оскільки окислювана речовина відсутня. Структура емпіричної залежності «питома швидкість – концентрація» повинна не тільки адекватно описувати експериментальні, але і в компактній формі на макро рівні відображати зміст кінетики біохімічного процесу.

РОЗДІЛ 5. Розробка математичної моделі процесу біохімічного очищення

5.1 Поняття макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення

Визначаючи питому швидкість окиснення, як кількість шкідливої речовини, яка розкладається одиницею боїмасси за одиницю часу, для будь-яких пар значень концентрації і часу, можна записати так:

$$\frac{\Delta\rho_i}{\Delta t_i} = -\mu_0 V_i \qquad (5.1)$$

де: μ_0 – початкова концентрація біомаси;

$\Delta\rho_i = \rho_{i+1} - \rho_i$ – приріст концентрації;

$\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$ – приріст часу;

V_i – питома швидкість окиснення.

Знак «мінус» відображає убування концентрації при позитивній швидкості видалення забруднення.

У граничному переході, при $\Delta t \to 0$, одержимо рівняння, що описує процес біохімічного очищення в диференціальній формі:

$$\frac{d\rho_t}{dt} = -\mu_0 V_t \qquad (5.2)$$

Тоді, аналітичною формою опису процесу біохімічного очищення буде одна з взаємозалежних пар функцій, що задовольняють рівнянню (5.2):

$$\rho_t = f_\rho(t); \quad V_t = f_v(t); \qquad (5.3)$$

$$t_\rho = f_t(\rho); \quad V_\rho = f_v(\rho), \qquad (5.4)$$

де: V_t – залежність питомої швидкості окиснення від часу обробки;

V_ρ – залежність питомої швидкості окиснення від концентрації окиснюваної речовини;

ρ_t – залежність концентрації окиснюваної речовини від часу обробки;

t_ρ – залежність часу обробки від концентрації окислюваної речовини.

Друга пара взаємозалежних функцій (5.4) відповідає граничному переходу при $\Delta\rho \to 0$ і рівноцінному співвідношенню (5.2) диференціальному рівнянню

$$\frac{dt_\rho}{d\rho} = -\frac{1}{\mu_0 V_\rho} \quad (5.5)$$

Очевидно, що вирази для ρ_t і t_ρ повинні бути взаємозамінними прямою і зворотною функціями. Тому додатковими можливими парами функцій можуть бути:

$$t_\rho = f_t(\rho); \;\; V_t = f_v(t) \quad (5.6)$$

$$\rho_t = f_\rho(t); \;\; V_\rho = f_v(\rho) \quad (5.7)$$

Таким чином, макрокінетична математична модель біохімічного очищення є системою двох функцій, що кількісно відображають взаємозалежність концентрації речовини, що видаляється , часу протікання процесу очищення, питомої швидкості деструктуріровання шкідливої речовини і початкової концентрації біомаси, а також що задовольняє взаємозв'язки цих же параметрів в диференціальній формі .

Необхідно підкреслити, що поняття макрокінетичної моделі з необхідністю витікає з визначення найважливішого параметра - питомої швидкості видалення забруднення .

Викладене дозволяє представити розробку макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення, як визначення залежностей вигляду V_ρ, V_t, ρ_t и t_ρ, що адекватно описують експериментальні дані і що задовольняють диференціальному рівнянню (5.2) або (5.5)

5.2 Статистичний метод отримання залежностей питомої швидкості окиснення від концентрації забруднення і тривалості обробки

При статистичній обробці експериментальних даних, представлених на мал. 4.5–4.18, значеніія питомій швидкості Vi співвідносили з початковим для інтервалу значенням концентрації ρ_i .

Викладений в розділі 5.1 підхід дозволяє уточнити форму представлення експериментальних даних для їх подальшої статистичної обробки . Відповідно до нього метод отримання експериментальних значень Vi по формулі (5.1) є, по суті, наближеною інтеграцією рівняння (5.2) або (5.5) при V= const, тобто, по методу прямокутників [79] . Очевидно, що при цьому значення Vi слід розуміти, як середні значення питомої швидкості на інтервалі $\Delta\rho_i$ і співвідносити їх з середніми значеннями концентрації на цьому ж інтервалі:

$$\rho_{ci}=\rho_i+\frac{\Delta\rho_i}{2}$$

Аналогічно, у разі представлення V_i, як функції часу, одержимо: (5.8)

$$t_{ci}=t_i+\frac{\Delta t_i}{2} \qquad (5.9)$$

Допущення V= const означає заміну на певному інтервалі дійсної залежності ct на лінійну . Проте, досягши повного видалення забруднення ρ = 0 і при відносно великому кінцевому інтервалі$\Delta t_к$, залежність ρ_t на цьому інтервалі, як випливає з експериментальних даних, може істотно відрізнятися від лінійної.

Заміна лінійної залежності на статечну дозволяє уточнити представлення останнього, кінцевого значення питомої швидкості $V_к$. В цьому випадку, вважаємо, що для трьох останніх екперіментальних крапок виконуються співвідношення:

$$P = k\,\tau^{q} \qquad (5.9)$$

$$\tau = t_0 - t \qquad (5.10)$$

де : t_0 – врямя досягнення нульової концентрації;

t – поточний час.

Координати кінцевої точки, співвідношуваної з експериментальним значенням питомої швидкості окиснення, визначаються з умови рівності аналітично расчитанной похідної для виразу (5.10) і аналітично расчитанного відносини приросту функції $\Delta\rho_к$ до приросту аргументу $\Delta\tau_к$ на останньому тимчасовому інтервалі для цього ж вирази:

Рівність (5.12) визначає значення аргументу, при якому похідна, що змінюється дорівнює

$$\frac{d\rho}{d\tau} = \frac{\Delta\rho_к}{\Delta\tau_к} \tag{5.12}$$

тобто її усередненому значенню, що оцінюється за експериментальними даними . З рівності (5.12) одержимо:

$$\tau_{ск} = \frac{\Delta\tau_К}{q^{\frac{1}{q-1}}} \tag{5.13}$$

$$\rho_{ск} = \frac{\rho_К}{q^{\frac{q}{q-1}}} \tag{5.14}$$

Вираз (5.14) записаний з урахуванням того, що на останньому інтервалі зміна концентрації рівна його значенню .

Зокрема, при використанні параболи (q = 2) з виразу одержимо формулу

$$\rho_{ск} = \frac{\rho_к}{4} \tag{5.15}$$

Таким чином, зрушення координати із-за збільшення кривизни залежності ct в кінці процесу істотне.

Показник ступеня q можна знайти по останніх трем парам експериментальних значень ρ_i — t_i, логарифмуючи вираз (5.10) і вирішуючи систему двох рівнянь, що виходить. Вважаючи, що останні три пари

експериментальних значень, які дорівнюють 0—t_0 ; ρ_1 — t_1 ; ρ_2 — t_2, одержимо формулу для визначення показника ступеня:

$$q=\frac{\ln\frac{\rho_2}{\rho_1}}{\ln\frac{t_0-t_2}{t_0-t_1}} \tag{5.16}$$

Слід враховувати, що показник ступеня розраховується точно, але за експериментальними даними, знайденими з деякою помилкою. Тому, пропоноване уточнення для визначення останнього значення концентрації, співвідношуваного з питомою швидкістю окиснення, необхідно застосовувати тільки при поліпшенні статистичних оцінок шуканої регресійної залежності . Інакше необхідне співвідношення з серединою інтервалу за формулами (5.8) і (5.9).

Якісно вид залежності V_ρ повинен задовольняти наступним вимогам:

1. Прохід кривої через початок координат – очевидно, що при $\rho = 0$ також і $V_\rho=0$.

2. Наявність максимуму – встановлено експериментально в розділі 4.3.

3. Компактність – можливість змістовної інтерпретації структури формули при мінімальному числі емпіричних коефіцієнтів.

Характеру розташування експериментальних крапок і вказаним вище вимогам задовольняє залежність вигляду:

$$V_\rho = a\,\rho^b\,e^{-c\rho} \tag{5.17}$$

де : a ¸ b¸ c – емпіричні коефіцієнти.

Для визначення емпіричних коефіцієнтів пропонується процедура, викладена нижче. Прологарифмировав вираз (5.17)

$$\mathrm{Ln}\,V_\rho = \ln a + b\ln\rho - c\rho \tag{5.18}$$

і провівши заміну змінних на

$$Y = \ln V_\rho;\ X_1 = \ln\rho;\ X_2 = \rho, \tag{5.19}$$

отримаємо:

$$Y=A+BX_1+CX_2 \tag{5.20}$$

Визначення коефіцієнтів A, B, C в рівнянні (5.20), як в рівнянні множинної регресії, можливо за допомогою будь-якої стандартної програми, наприклад, LINEST в EXCELL . При цьому шукані емпіричні коефіцієнти знаходяться як :

$$a=e^{A};\quad b=B\ ;\quad c=-C \tag{5.21}$$

Характер залежності V_t подібний виду залежності V_ρ при заміні прямого відліку часу t від початкової концентрації ρ_0, на час зворотного відліку τ (5.11) від моменту досягнення нульової концентраці ρ=0. Тоді можна записати:

$$V_\tau=a'\tau^{b'}e^{-c'\tau} \tag{5.22}$$

Емпіричні коефіцієнти a', b',c' знаходяться відповідно до процедури, описаної вище. Результати статистичної обробки, представлені на рис. 5.1, 5.3 , 5.5, 5.7, 5.9, 5.11, 5.13, 5.15 і в табл. 5.1 свідчать про те, що запропоновані види залежностей для, V_ρ та V_τ адекватно описують експерімертальниє дані. Одержані регресійні формули, для всіх досліджених процесів біохімічного очищення, статистично достовірні *F*-критерію, мають коефіцієнти детерміації, що перевищують 93 % і забезпечують достатню точність по величині довірчого інтервалу.

Інтеграція рівнянь (5.2) і (5.5) з використанням регресійних формул для V_ρ та V_τ дозволить одержати розрахункові залежності ρ_t і t_ρ. Статистична відповідність розрахункових значень ρ_t і t_ρ та експериментальних даних буде доказом як приладдя емпіричних залежностей V_ρ і V_τ диференціальним рівнянням (5.2) і (5.5), так і достовірності представлення початкових даних по питомих швидкостях окиснення.

Інтеграли рівнянь (5.2) та (5.5) запишуться як:

$$\rho=-\mu_0\int V_t dt + C \tag{5.23}$$

$$t=-\frac{1}{\mu_0}\int\frac{d\rho}{V_\rho}+C \tag{5.24}$$

де : С – постійна інтеграції.

Переходячи до определеним інтегралів із змінною верхньою межею і початковими умовами для деякої í–тої точки, отримаємо :

$$\rho = \rho_i - \mu_0 \int_{t_i}^{t} V_t dt \qquad (5.25)$$

$$t = t_i - \frac{1}{\mu_0} \int_{\rho_i}^{\rho} \frac{d\rho}{V_\rho} \qquad (5.26)$$

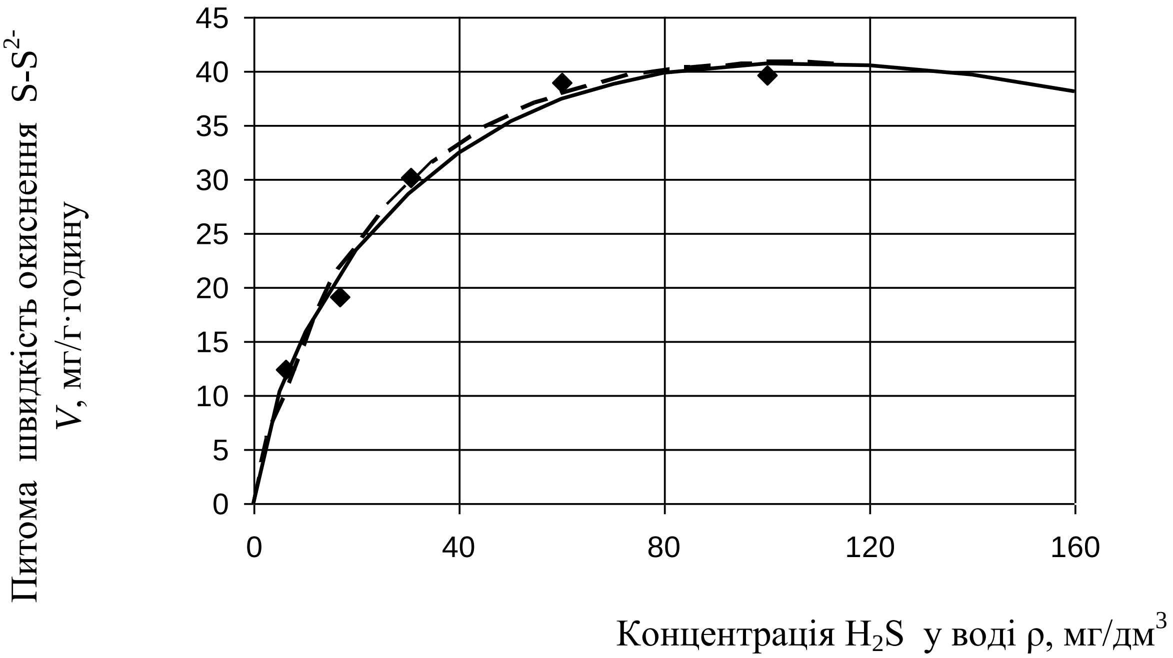


Рисунок 5.1. Вплив концентрації H_2S у воді на швидкість біосорбційного окиснення*

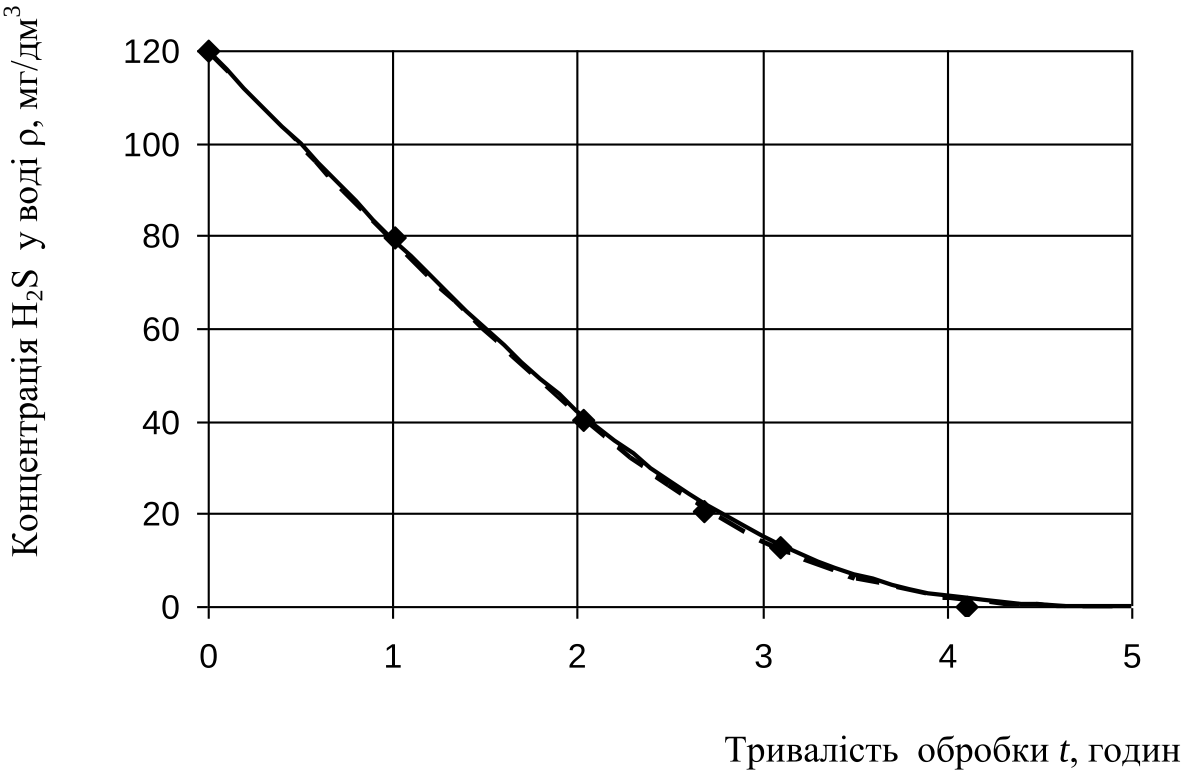


Рисунок 5.2. Вплив тривалості обробки на концентрацію H_2S у воді**

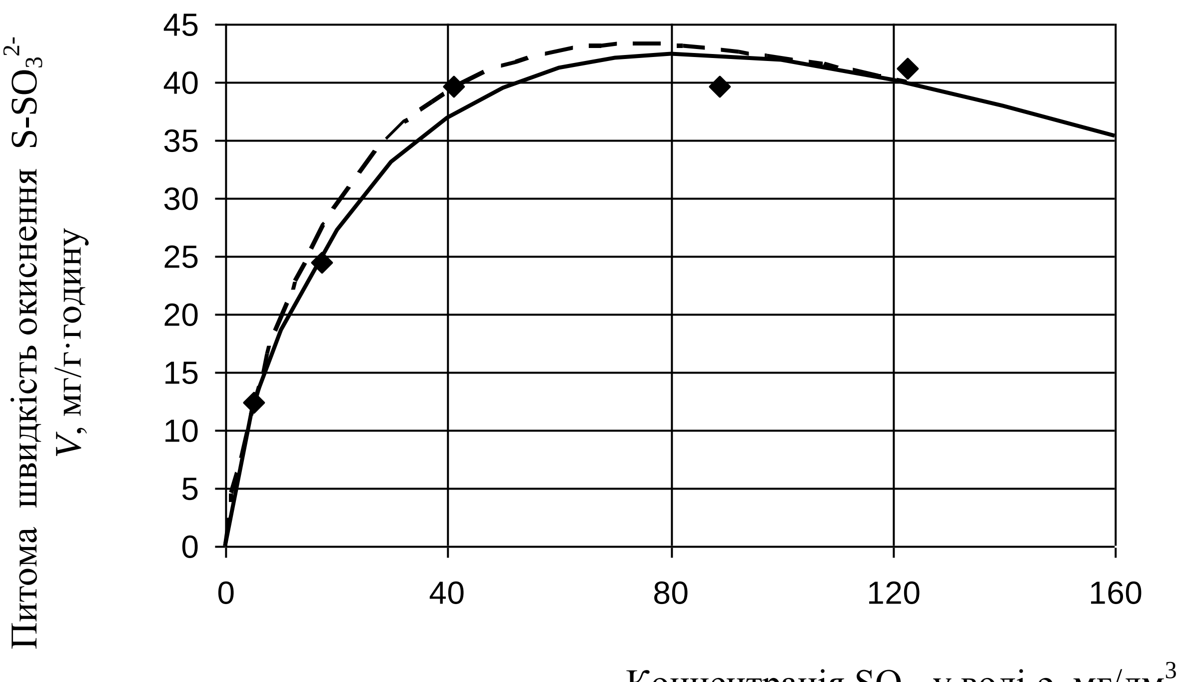


Рисунок 5.3. Вплив концентрації SO_2 у воді на швидкість біосорбційного окиснення*

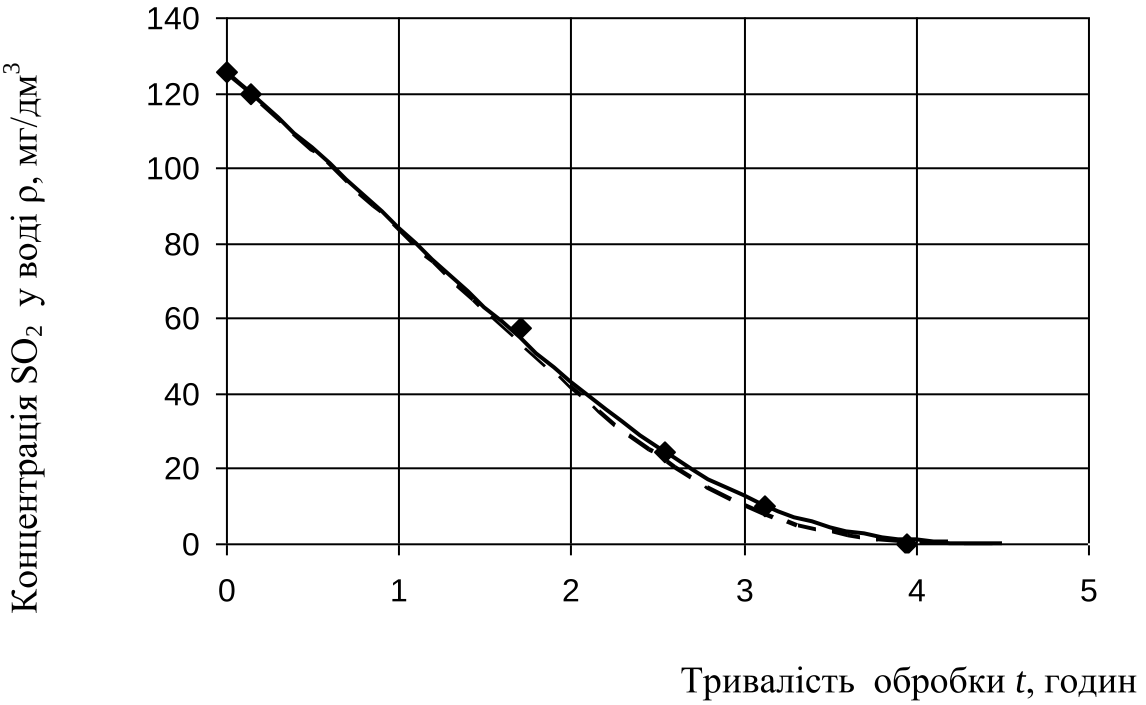


Рисунок 5.4. Вплив тривалості обробки на концентрацію SO_2 у воді**

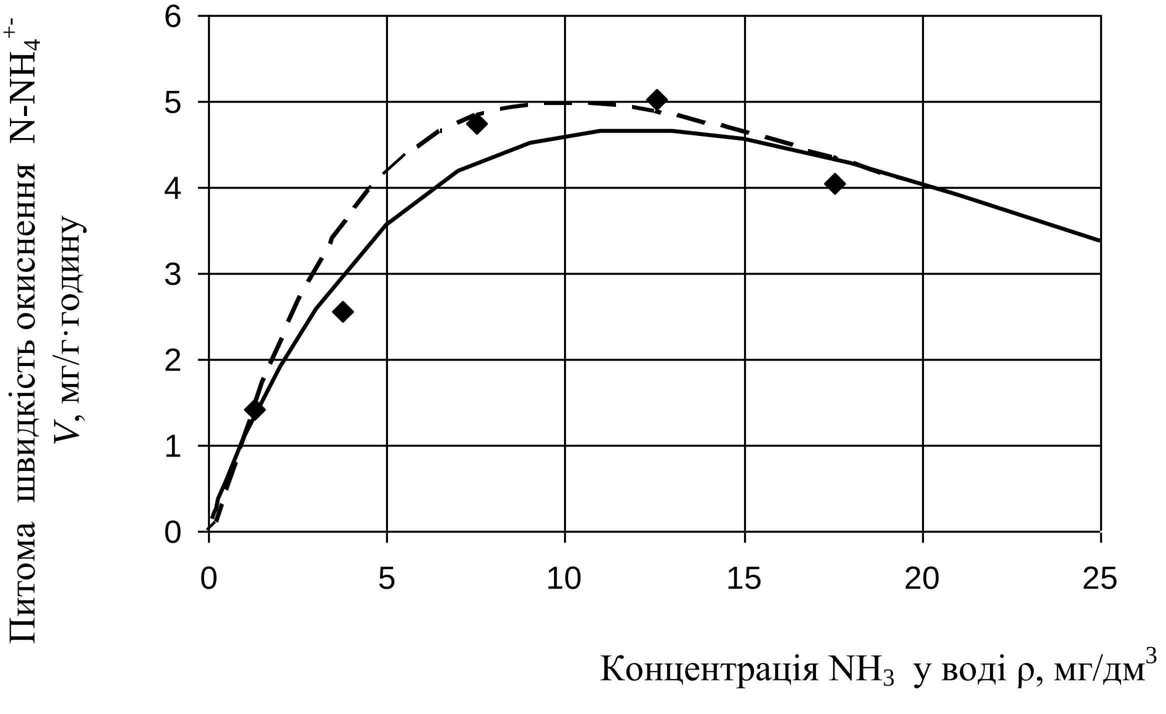


Рисунок 5.5. Вплив концентрації NH_3 у воді на швидкість біосорбційного окиснення*

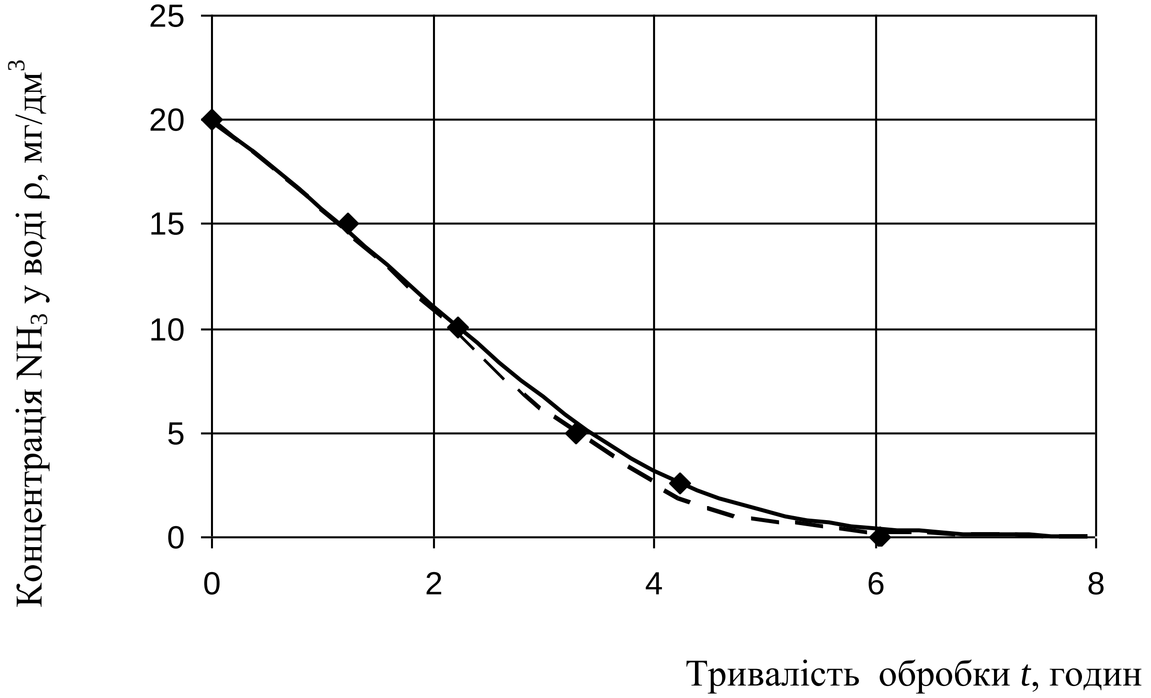


Рисунок 5.6. Вплив тривалості обробки на концентрацію NH_3 у воді**

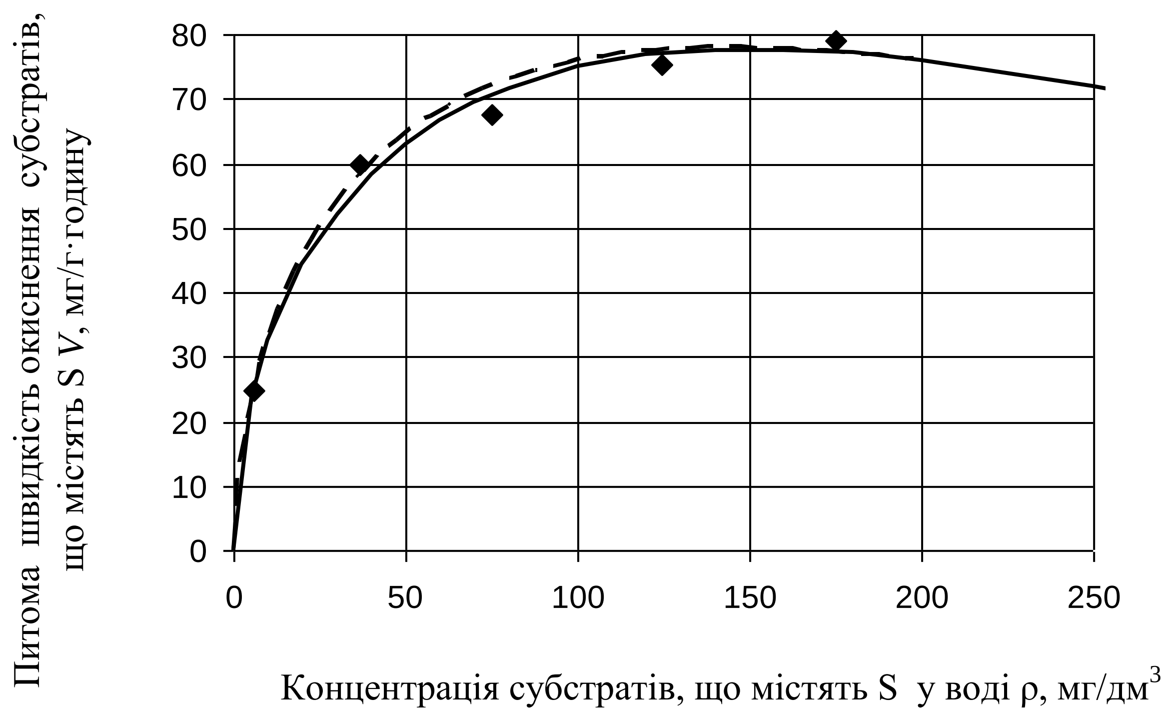


Рисунок 5.7. Вплив концентрації субстратів, що містять S у воді на швидкість біосорбційного окиснення*

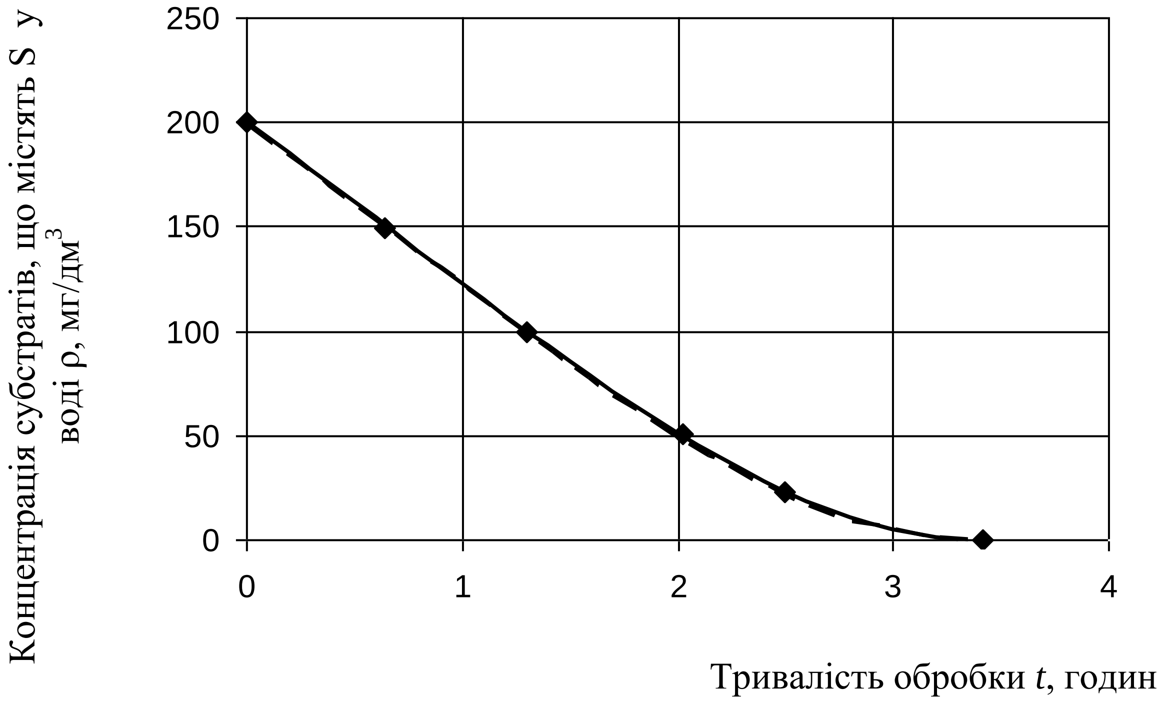


Рисунок 5.8. Вплив тривалості обробки на концентрацію субстратів, що містять S у воді**

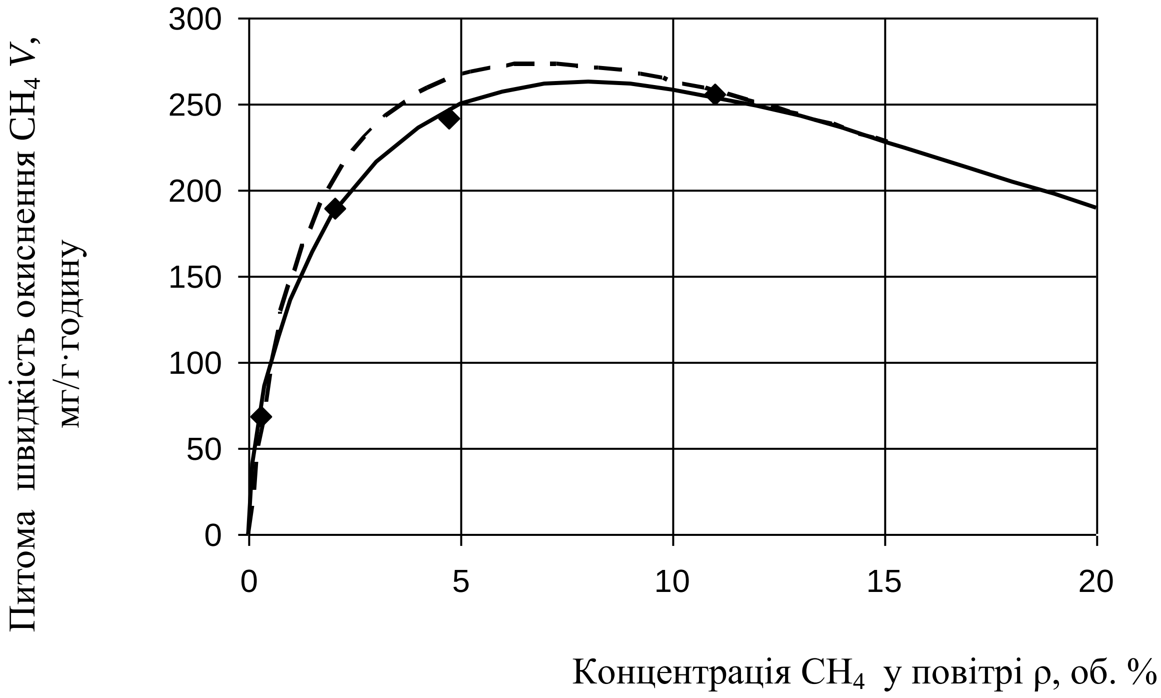


Рисунок 5.9. Вплив концентрації CH_4 у повітрі на швидкість біосорбційного окиснення*

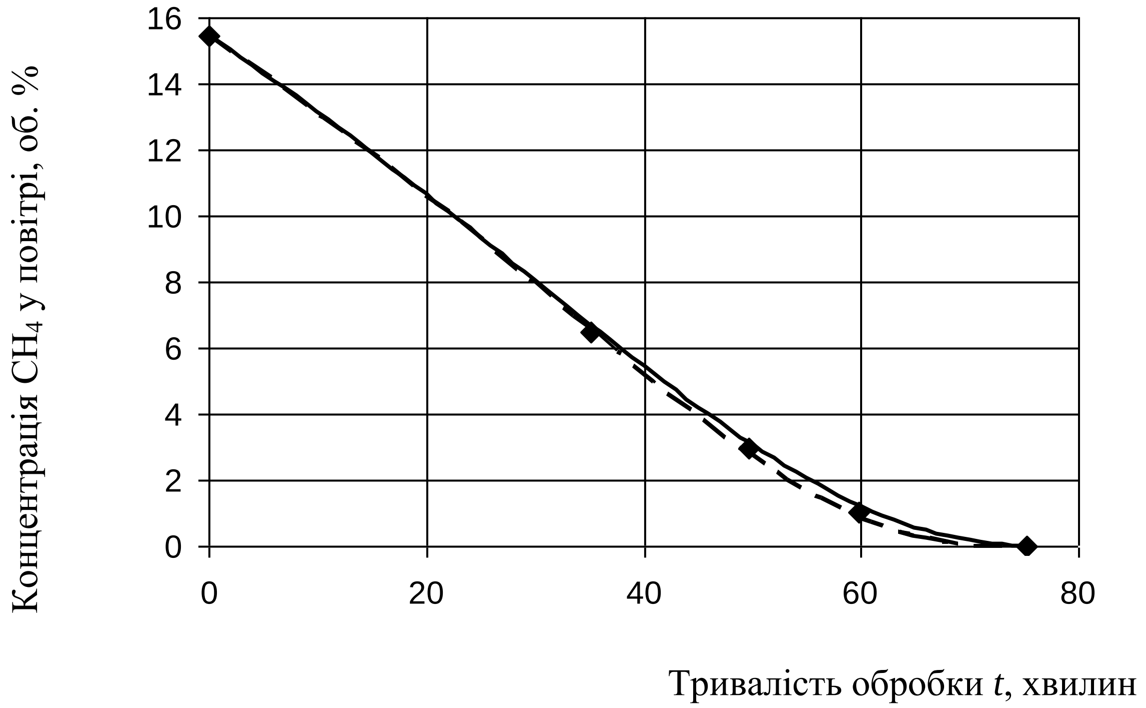


Рисунок 5.10. Вплив тривалості обробки на концентрацію CH_4 у повітрі**

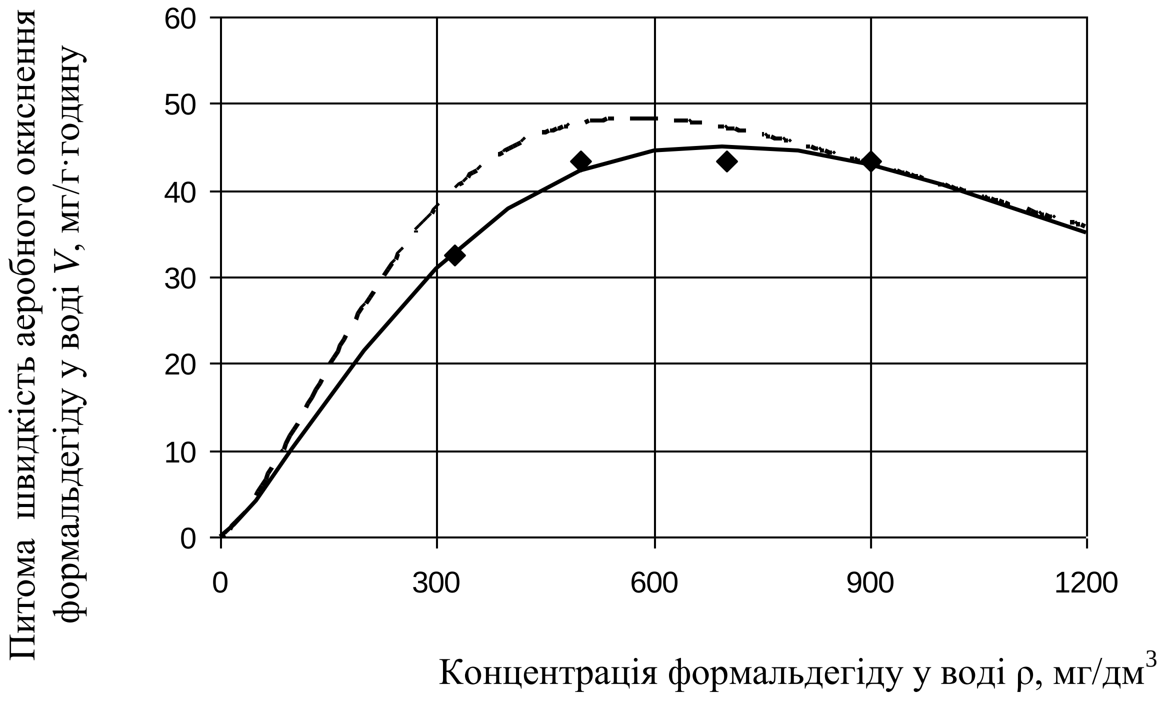


Рисунок 5.11. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість аеробного біосорбційного окиснення*

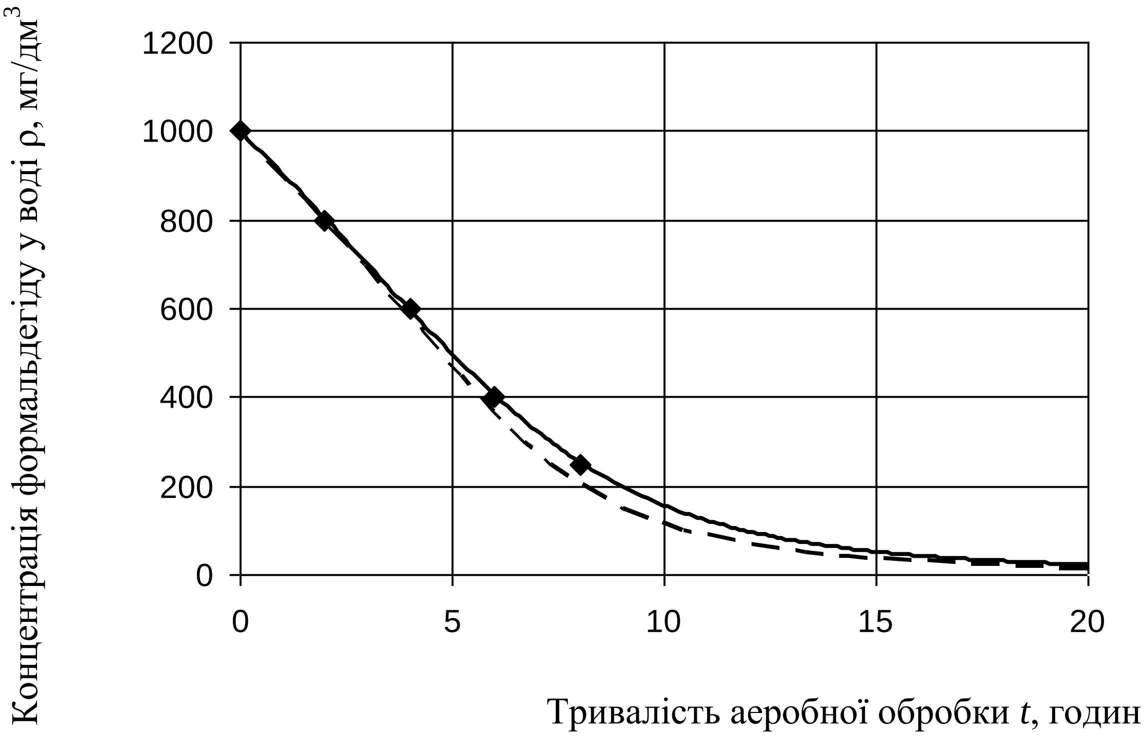


Рисунок 5.12. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді**

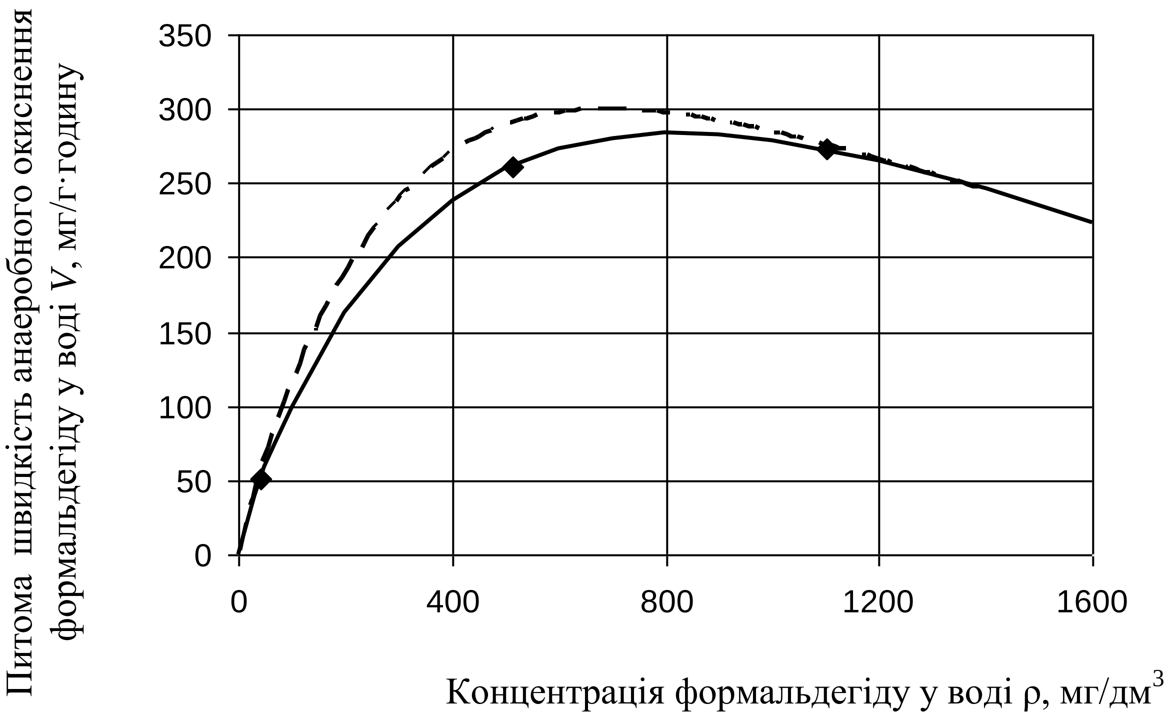


Рисунок 5.13. Вплив концентрації формальдегіду у воді на швидкість анаеробного біосорбційного окиснення*



Рисунок 5.14. Вплив тривалості обробки на концентрацію формальдегіду у воді

* *Примітка*:

суцільна лінія – чисельна інтеграція рівняння регресії вигляду $V\rho=a\rho^{b}e^{-c\rho}$;

пунктирна лінія – чисельне диференціювання залежності t_{ρ}, одержана наближеною інтеграцією рівняння регресії вигляду $V\rho=a\rho^{b}e^{-c\rho}$;

точки – експериментальні дані.

** *Примітка*:

суцільна лінія – чисельна інтеграція рівняння регресії вигляду $V\rho = a\rho^{b}e^{-c\rho}$;

пунктирна лінія – залежність t_{ρ}, одержана наближеною інтеграцією рівняння регресії вигляду $V\rho = a\rho^{b}e^{-c\rho}$;

точки – експериментальні дані.

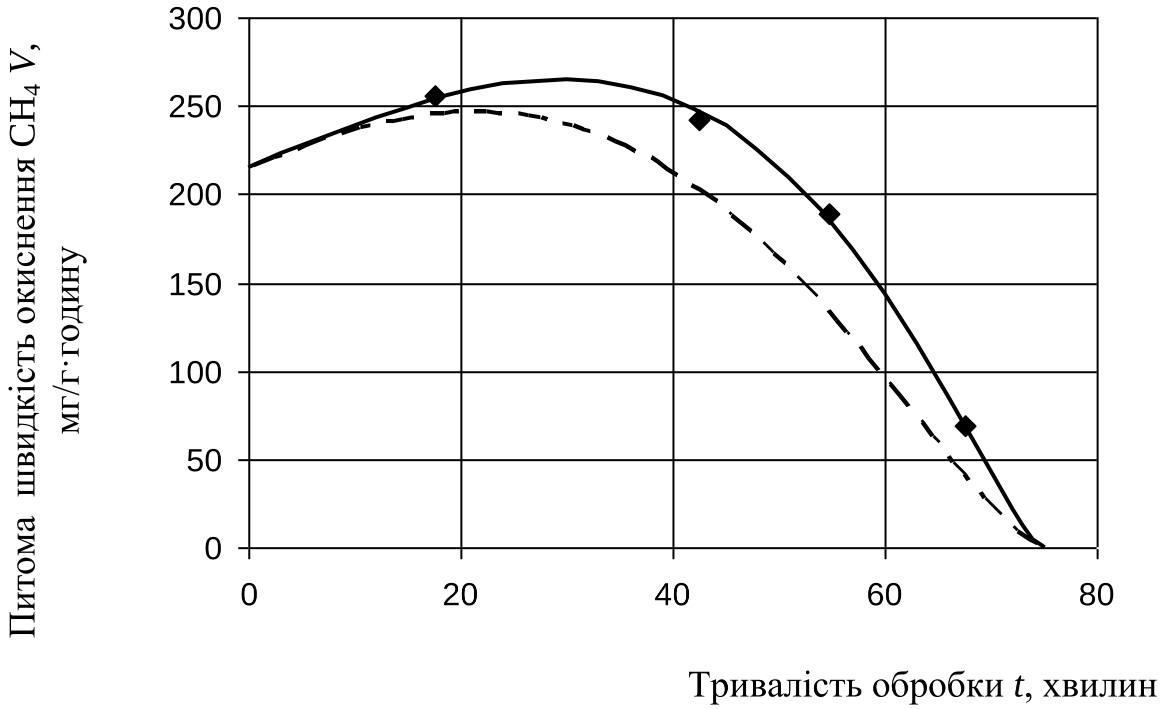


Рисунок 5.15. Вплив концентрації CH_4 у повітрі на швидкість біосорбційного окиснення:

суцільна лінія – чисельна інтеграція рівняння регресії вигляду $V\tau = 5.2222\ \tau^{1.3940}e^{-0.03068\tau}$ ($\tau = t_o - t$);

пунктирна лінія – чисельне диференціювання залежності ρ_τ, одержана наближеною інтеграцією рівняння регресії вигляду

$V\tau = 5{,}2222\ \tau^{1.3940}\ e^{-0.03068\tau}$ ($\tau = t_o - t$);

точки – експериментальні дані.

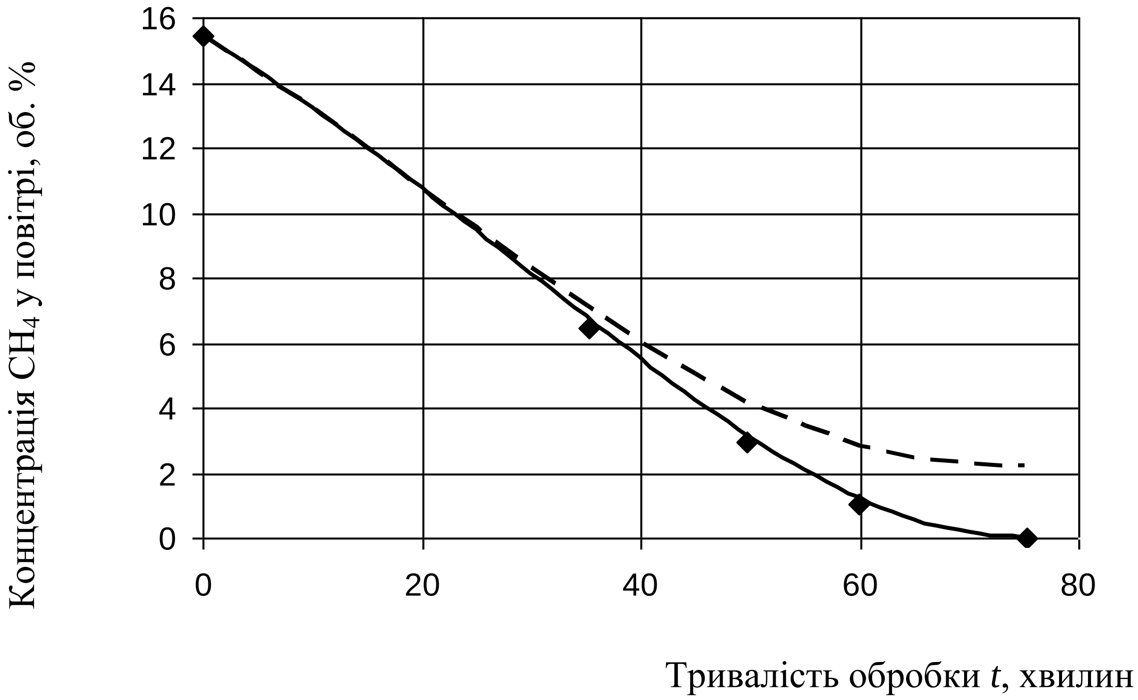


Рисунок 5.16. Вплив тривалості обробки на концентрацію CH_4 у повітрі:

суцільна лінія – чисельна інтеграція рівняння регресії вигляду $V\tau = 5.2222\,\tau^{1.3940}e^{-0.03068\tau}$ $(\tau = t_o - t)$;

пунктирна лінія – залежність ρ_τ, одержана наближеною інтеграцією рівняння регресії вигляду $V\tau = 5.2222\,\tau^{1.3940}e^{-0.03068\tau}$ $(\tau = t_o - t)$;

точки – експериментальні дані.

Таблиця 5.1 – Результати статистичної обробки експериментальних даних для залежностей вигляду «питома швидкість – концентрація»

Номер рисунка	V – функция ρ - аргумент	Коефіцієнти рівняння регресії вигляду $V_\rho = a\rho^b e^{-c\rho}$			Довірчий інтервал відхилень розрахунку від експерименту, δV	Коефіцієнт детерміації, R^2	Відношення розрахункового значення F- критерію до табличного
		a	b	c			
5.1	V – питома швидкість окиснення $S\text{-}S^{2-}$, мг/г·год ρ – концентрація H_2S в воде, мг/дм^3	3.7689	0.6508	0.006172	1.94	0.9833	9.2
5.3	V – питома швидкість окиснення $S\text{-}SO_3^{2-}$, мг/г·год ρ – концентрація SO_2 у воді, мг/дм^3	4.3363	0.6685	0.008102	2.45	0.9757	6.3
5.5	V– питома швидкість окиснення $N\text{-}NH_4^+$, мг/г· год. ρ – концентрація NH_3 в воде, мг/дм^3	1.1752	0.9318	0.07794	0.49	0.9329	2.2
5.7	V – питома швидкість окиснення сірковмісних субстратів, мг/г· год ρ – концентрація сірковмісних субстратів у воді, мг/ дм^3	10.884	0.4899	0.003260	3.29	0.9853	10.5
5.9	V – питома швидкість окиснення CH_4, мл/г· год ρ – концентрація CH_4 у повітрі, об. %	145.79	0.5485	0.06908	5.15	0.9986	74.3
5.11	V – питома швидкість аеробного окиснення формальдегіду у воді, мг/г· год ρ – концентрація формальдегіду у воді, мг/ дм^3	0.02087	1.3850	0.001993	2.01	0.9457	1.9
5.13	V – питома швидкість окиснення $S\text{-}S^{2-}$, мг/г·год ρ – концентрація H_2S у воді, мг/дм^3	2.2563	0.8460	0.001027	0.08	0.99999993	789935

Використання виразів вигляду (5.17) і (5.22) для V_ρ і V_t не дозволяє одержувати точні аналітичні рішення рівнянь (5.25) і (5.26). Методи чисельної інтеграції, відомі як методи прямокутників і трапецій [79], опинилися, в даному випадку, що не сходяться - зменшення кроку інтеграції не приводило до єдиного рішення. Тому застосували чисельну інтеграцію, при якій на кожному кроці інтеграції точні значення V_ρ і V_t замінили їх лінійними наближеннями вигляду:

$$V_\rho=V_i+k_{\rho i}\Delta\rho \qquad (5.27)$$

$$k_{\rho i}=\frac{dV_{\rho_i}}{d\rho_i} \qquad (5.28)$$

$$V_t=V_i+k_{ti}\Delta t \qquad (5.29)$$

$$k_{ti}=\frac{dV_{t_i}}{dt_i} \qquad (5.30)$$

де : $k_{\rho i}$ і k_{ti} – значення похідних V_ρ і V_t в і–тій точці.

Проведя замену переменных :

$$\Delta t = t - t_i \qquad (3.31)$$

$$\Delta\rho = \rho - \rho_i \qquad (3.32)$$

і інтегруючи (5.25) та (5.26), після перетворень одержали формули для розрахунку приростів концентрації на кожному і –ому кроці чисельної інтеграції:

$$\Delta\rho_i=\frac{1}{\varphi_{\rho i}}\left(e^{-\varphi_{\rho i}\,\mu_0 V_i\Delta t}-1\right) \qquad (3.33)$$

$$\varphi_{\rho i}=\frac{b}{\rho_i}-c \qquad (3.34)$$

$$\Delta\rho_i=-\mu_0V_i\Delta t\left(1+\frac{\varphi_{ti}}{2}\Delta t\right) \qquad (3.35)$$

$$\varphi_{ti}=\frac{b'}{\tau_i}-c' \qquad (3.36)$$

$$\tau_i = t_0 - t_i$$

(5.37)

З урахуванням того, що

$$\rho_{i+1} = \rho_i + \Delta\rho_i \qquad (5.38)$$

отримаємо можливість покроково розрахувати значення концентрацій, починаючи з початкового значення ρ_0 .

Точність і збіжність запропонованого алгоритму оцінюємо по зміні величини концентрації в крапці, близькій до кінця розрахунку процесу очищення, оскільки помилка може накопичуватися у міру збільшення кроків інтеграції . На мал. 5.17 і 5.18 і показано зміну величини концентрації залежно від кроку інтеграції . Приведені дані свідчать про те, що використаний метод є таким, що швидко сходиться при інтеграції V_ρ. Таким чином, в цьому випадку, при CtC0 ми маємо точне в математичному сенсі рішення . Процес чисельної інтеграції V_t, що погано сходиться (рис. 5.18).

Дані, представлені на рис. 5.2, 5.4, 5.6, 5.8, 5.10, 5.12, 5.14, 5.16 і в табл. 5.2, свідчать про хорошу відповідність розрахунку і експерименту. При зіставленні з експериментальними даними розрахунок питомої швидкості усередині кроку інтеграції проводився методом лінійної інтерполяції.

Викладене дозволяє в изнавати доведеним, що пропоновані емпіричні залежності V_ρ та V_t на статистично достовірному і достатньому для інженерних розрахунків рівні точності можна використовувати як складової частини макрокінетичної математичної моделі біохімічного очищення . Можна також відзначити велику статистичну значущість і точність залежностей пропонованого вигляду (табл. 5.1), в порівнянні з поліномом при тому ж кількістю емпіричних коефіцієнтів. В цілому, знайдені регресійні залежності для питомих швидкостей окиснення, в сукупності з методом чисельної інтеграції по суті є макрокінетичними математичними моделями соответсвующих біотехнологічних процесів.

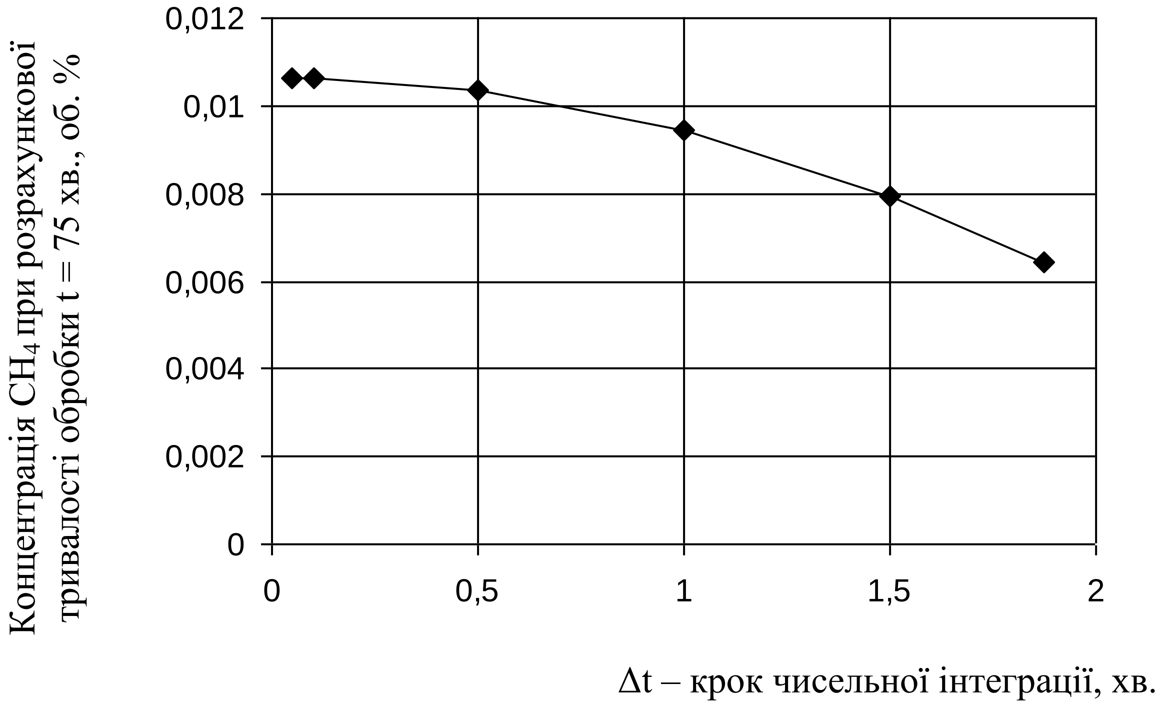


Рисунок 5.17. Залежність точності рішення від дробової покрокового розбиття тривалості обробки при чисельній інтеграції залежності вигляду

$$V\rho = a\,\rho^{b}\,e^{-c\rho}\ .$$

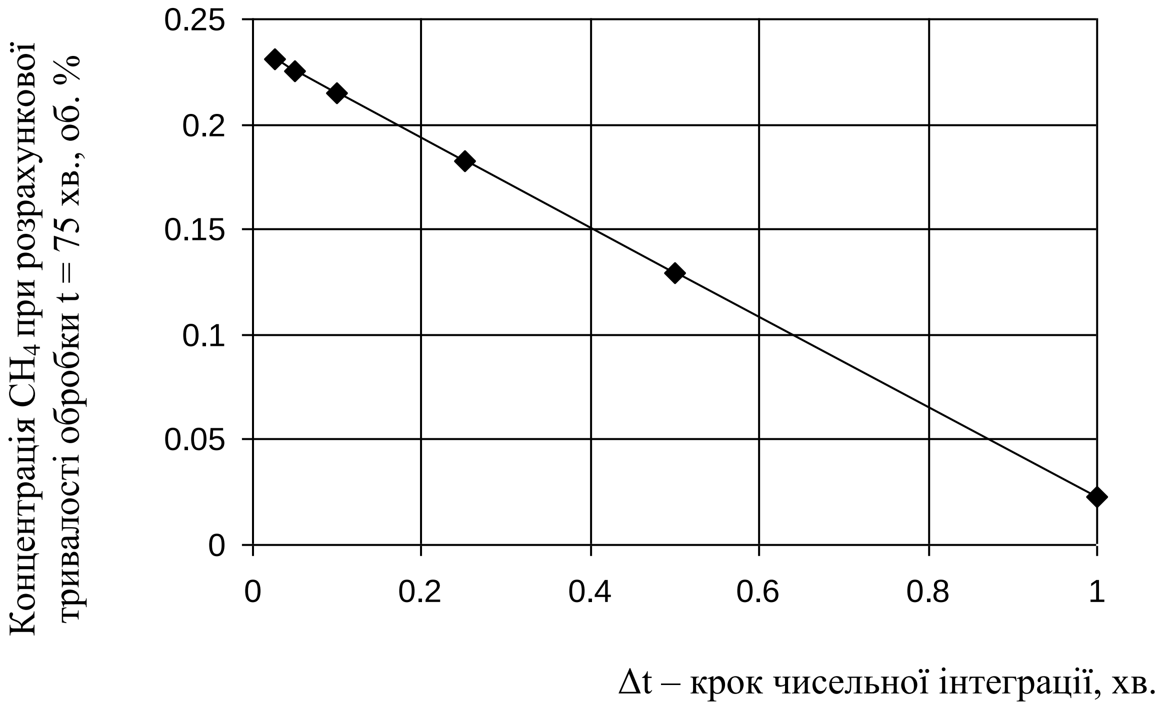


Рисунок 5.18. Залежність точності рішення від дробової покрокового розбиття тривалості обробки при чисельній інтеграції залежності вигляду

$$V\tau = 5{,}2222\tau^{1.3940}e^{-0.03068\tau}\ (\tau = t_o - t).$$

Таблиця 5.2 – Статистична оцінка відповідності розрахункових значень, одержаних чисельною інтеграцією, по відношеннюдо експериментальних даних для залежностей вигляду «концентрація – тривалість обробки»

Номер рисунка	ρ – функція t - аргумент	Розрахунковий час досягнення нульової концентрації, t_0	Довірчий інтервал відхилень розрахунку від експерименту, δρ	Коефіцієнт детерміації, R^2	Відношення розрахункового значення *F*-критерію до табличного
5.2	ρ – концентрація H_2S у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	5.01	1.40	0.9992	233.6
5.4	ρ – концентрація SO_2 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	4.64	1.41	0.9994	330.6
5.6	ρ – концентрація NH_3 у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	17.7	0.36	0.9981	101.7
5.8	ρ – концентрація сірковмісних субстратів у воді, мг/дм^3 t – тривалість обробки, годин	3.41	0.97	0.9999	1372.8
5.10	ρ – концентрація CH_4, об. % t – тривалість обробки, хвилин	76.9	0.20	0.9994	247.8
5.12	ρ – концентрація формальдегида у воді, мг/дм^3 t – тривалість аеробної обробки, годин	∞	5.07	0.9998	851.4
5.14	ρ – концентрація формальдегіда у воді, мг/дм^3 t – тривалість анаеробної обробки, годин	5.16	27.2	0.9993	144.9

5.3 Характеристика розробленої математичної моделі процесу біохімічного очищення

Розроблена макрокінетична математична модель дозволяє кількісно оцінити взаємозв'язок між питомою швидкістю окиснення V_ρ, концентрацією речовини, що видаляється, з і тривалістю обробки t на основі наступних залежностей:

$$V_\rho = a\rho^b e^{-c\rho} \tag{5.39}$$

$$t = m(\rho_0^n - \rho^n) e^{\frac{p(\rho_0^{n+1} - \rho^{n+1})}{(\rho_0^n - \rho^n)}} \tag{5.40}$$

$$m = \frac{1}{\mu_0 a(1\text{-}b)}; \quad n = 1 - b; \quad p = c\,\frac{1-b}{2-b} \tag{5.41}$$

де: a,b, c – коефіцієнти, визначувані в процесі статистичної обробки експериментальних даних.

Запропонована достовірна процедура представлення експериментальних даних і подальшої статистичної обробки з метою отримання рівняння регресії (5.39).

Для розробленої макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення характерний наявність максимального значення питомої швидкості окиснення при концентрації забруднення рівної:

$$\rho_m = \frac{b}{c} \tag{5.42}$$

Відповідно максимальна питома швидкість окиснення дорівнює:

$$V_m = a\left(\frac{b}{ec}\right)^b \tag{5.43}$$

Точці максимуму питомої швидкості окиснення відповідає точка перегину на кривій вигляду «концентрація - тривалість обробки». Наявність точки перегину зумовлює існування на цій кривій ділянки, де залежність концентрації від тривалості обробки близька до лінійної.

У загальному вигляді крива «концентрація – тривалість обробки» є S-подібною і на ній, окрім лінійного, можна виділити також дві ділянки – на початку і в кінці процесу, з непропорційною, криволінійною зміною концентрації в часі. Абсолютна і відносна протяжність цих ділянок визначається, як випливає з даних рис. 5.19, початковою концентрацією . При великій початковій концентрації присутні всі три ділянки. Зменшення початкової концентрації приводить до зникнення початкової криволінійної ділянки з відносним збільшенням протяжності лінійного. При малих початкових концентраціях залишається тільки кінцева криволінійна ділянка (рис. 5.19).

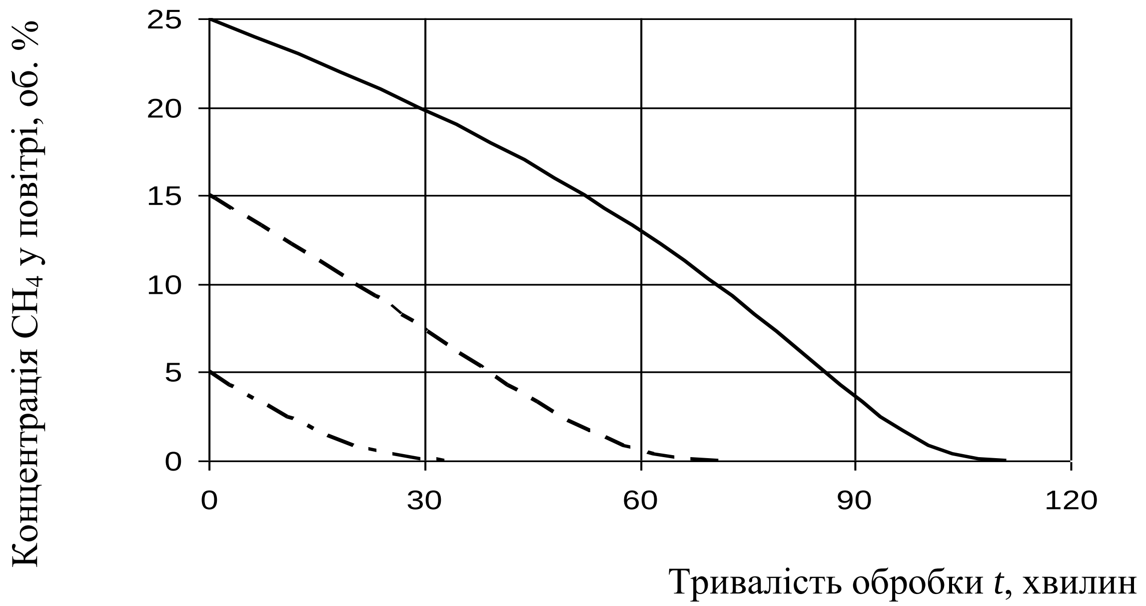


Рисунок 5.19. Вплив початкової концентрації ρ_0 на характер залежності концентрації від тривалості обробки:

суцільна лінія – $\rho_0 = 25$ об. %;

пунктирна лінія – $\rho_0 = 15$ об. %;

штрих-пунктирна лінія – $\rho_0 = 5$ об. %.

Особливістю макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення є можливість розрахунку тривалості обробки до повного видалення початкової концентрації забруднення:

$$t_0 = m\,\rho_0\,e^{p\rho_0} \qquad (5.44)$$

де: m, n, p – коефіцієнти, що розраховуються за формулами (5.41).

Приклад розрахунку за формулою (5.44), представлений рис. 5.20, свідчить про те, що залежність t_0 від початкової концентрації близька лінійної в районі точки перегину, визначуваною координатою $\rho_0 = n / p$. Зона малих початкових концентрацій характеризується криволінійним, з уповільненням, зростанням тривалості обробки, необхідної для повного видалення шкідливої речовини.

Істотний, як слідує безпосередньо з формул (3.41), вплив початкової концентрації біомаси μ_0 (рис. 5.20). Із збільшенням μ_0 величина t_0 зменшується обернено пропорціонально.

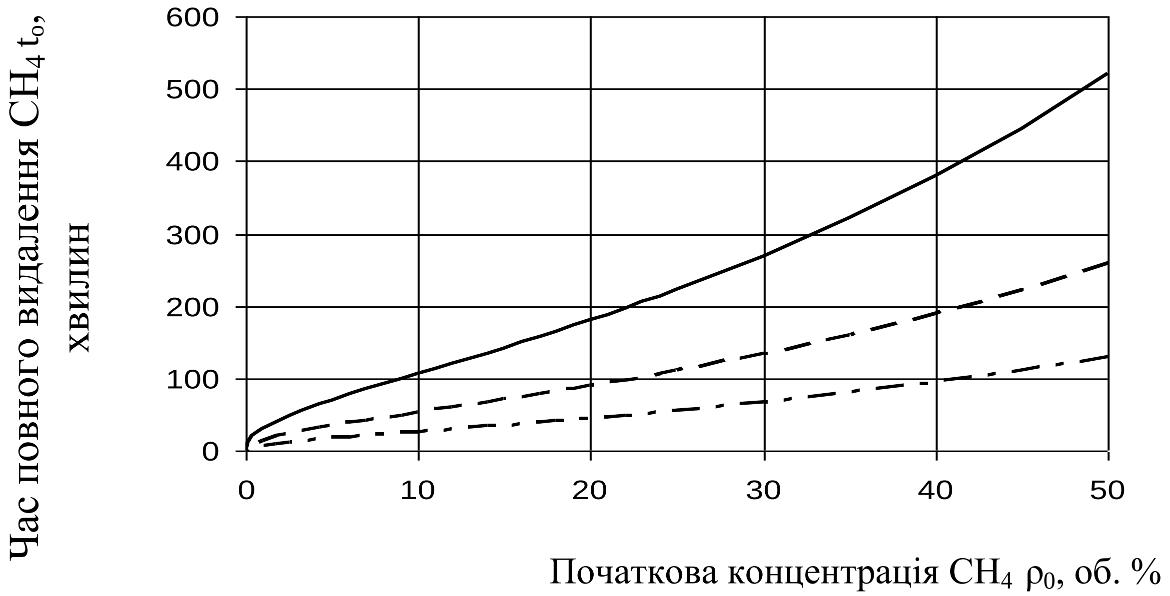


Рисунок 5.20. Вплив початкової концентрації біомаси μ на характер залежності часу повного видалення шкідливої речовини від його початкової концентрації:

суцільна лінія – μ_0=0,5$г_{бм}$/$дм^3$;

пунктирна лінія – μ_0=1,0$г_{бм}$/$дм^3$;

штрих-пунктирна лінія – μ_0=2,5$г_{бм}$/$дм^3$.

Необхідно також відзначити, що з наближенням значень коефіцієнта b до одиниці тривалість обробки, необхідна до повного видалення початкової

концентрації, різко зростає. Прикладом може служити процес окиснення NH_3 (рис. 5.6 , табл. 5.2).

Значенням b > 1 відповідає $t_0=\infty$, що означає неможливість досягнення нульової концентрації шкідливої речовини в даному процесі. Такий результат був отриманий стосовно аеробного окиснення формальдегіду (рис. 5.12 , табл. 5.2) .

Розроблена математична модель дозволяє підсумовувати, що не роблять взаємного впливу, не конкуруючі процеси біохімічного окиснення декількох шкідливих речовин . Якщо відомі залежності V_1 та V_2 вигляду (5.39) для двух видов загрязнения , то суммарная расчетная удельная скорость окисления будет равна :

$$V_{cp} = V_1 + V_2 \qquad (5.45)$$

Для отримання залежності V_{cp} від концентрації, сумарну питому швидкість окиснення необхідно співвідносити з сумарною розрахунковою концентрацією:

$$\rho_{cp}=\rho_1+\rho_2 \qquad (5.46)$$

де: ρ_1 та ρ_2 – концентрації шкідливих речовин в підсумовуваних процесах.

Головною і єдиною умовою правильності підсумовування (5.41) є відповідність моментів часу для підсумовуваних процесів . Час для кожного з процесів розраховується по формулі (5.40) .

Приклад підсумовування процесів окиснення H_2S і SO_2 для $\rho_0 = 100$ мг/дм^3 наведено на рис. 5.21. Розрахунок проводився для моментів часу 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 та 3,0 годин від початку процесу. Результати розрахунку піддали статистичній обробці, як експериментальні дані, з метою отримання залежності вигляду (3.39).

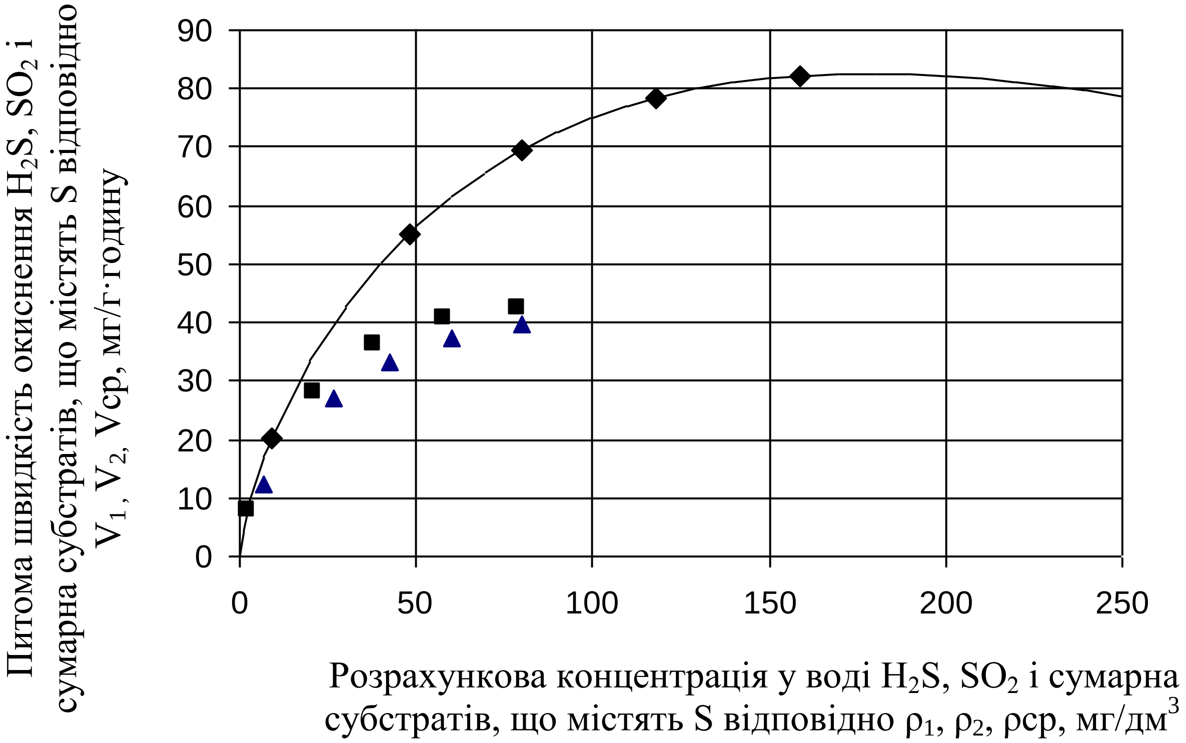


Рисунок 5.21. Розрахунок параметрів сумарного процесу окиснення H_2S та SO_2:

крива – рівняння регресії для сумарної швидкості окиснення субстратів, що містять сірку $V_{ср} = 4{,}5040\rho^{0.6958}e^{-0.003919\rho}$;

ромби – розрахункові координати сумарного процесу окиснення субстратів, що містять сірку ($V_{ср}$; $\rho_{ср}$) ;

трикутники – розрахункові координати процесу окиснення H_2S (V_1; ρ_1);

квадрати – розрахункові координати процесу окиснення SO_2 (V_2; ρ_2).

Дані, представлені на рис. 5.21, указують на можливість опису залежністю виду (5.39) сумарної питомої швидкості окиснення двох речовин. Цей висновок для неконкуруючих процесів біохімічного окиснення відповідає результатам статистичної обробки експериментальних даних з окиснення сірковмісних субстратів (розділ 4.3).

Результати порівняння розрахункових $V_{ср}$ і експериментальних $V_{се}$ на питомих швидкостей окиснення, представлені рис. 5.22, свідчать одночасно як про практичну незалежність процесів біохімічного окиснення H_2S та SO_2, так і

про достовірність пропонованої методики математичного підсумовування процесів.

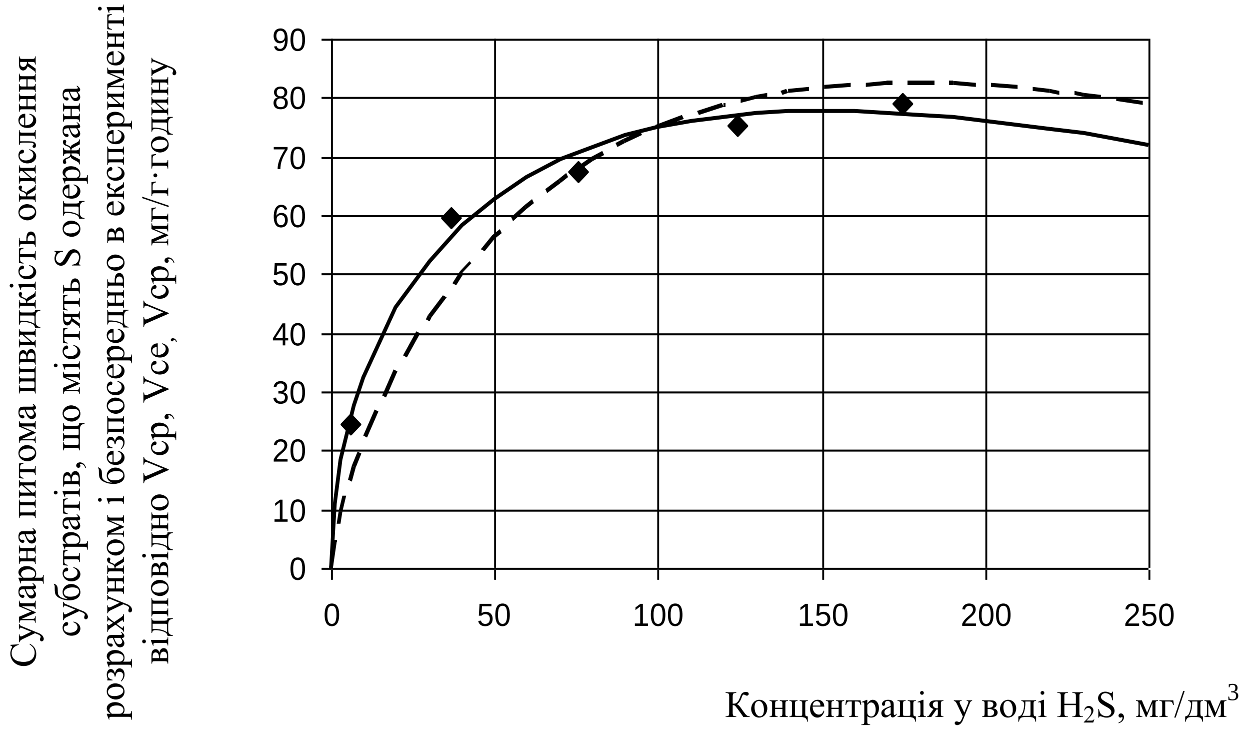


Рисунок 5.22. Відповідність розрахункових і експериментальних сумарних питомих швидкостей окислення субстратів, що S-містять:

суцільна лінія – рівняння регресії, одержане статистичною обробкою безпосередньо експериментальних даних $V_{се}$;

пунктирна лінія – рівняння регресії, одержане статистичною обробкою розрахункових результатів підсумовування $V_{ср}$;

крапки – експериментальні дані.

Структура основної формули макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення дозволяє представити питому швидкість окиснення, як твір двох складових:

$$V_{\rho} = V_{л} K_{i} \tag{5.47}$$

$$V_{л} = a\,\rho^{b} \tag{5.48}$$

$$K_{и} = e^{-c\rho} \tag{5.49}$$

де : $V_л$ – лімітуюча гранична питома швидкість окиснення;

K_i – коефіцієнт інгібірування лімітуючої граничної питомої швидкості окиснення.

Лімітуючу граничну питому швидкість окиснення можна трактувати як швидкість окиснення, яку могли б забезпечувати мікроорганізми під дією тільки чинника живлення. Як показано на рис. 5.23, при збільшенні концентрації метану, що є харчовим ресурсом для бактерій, лімітуюча гранична швидкість окиснення безперервно зростає, але з убуваючою інтенсивністю.

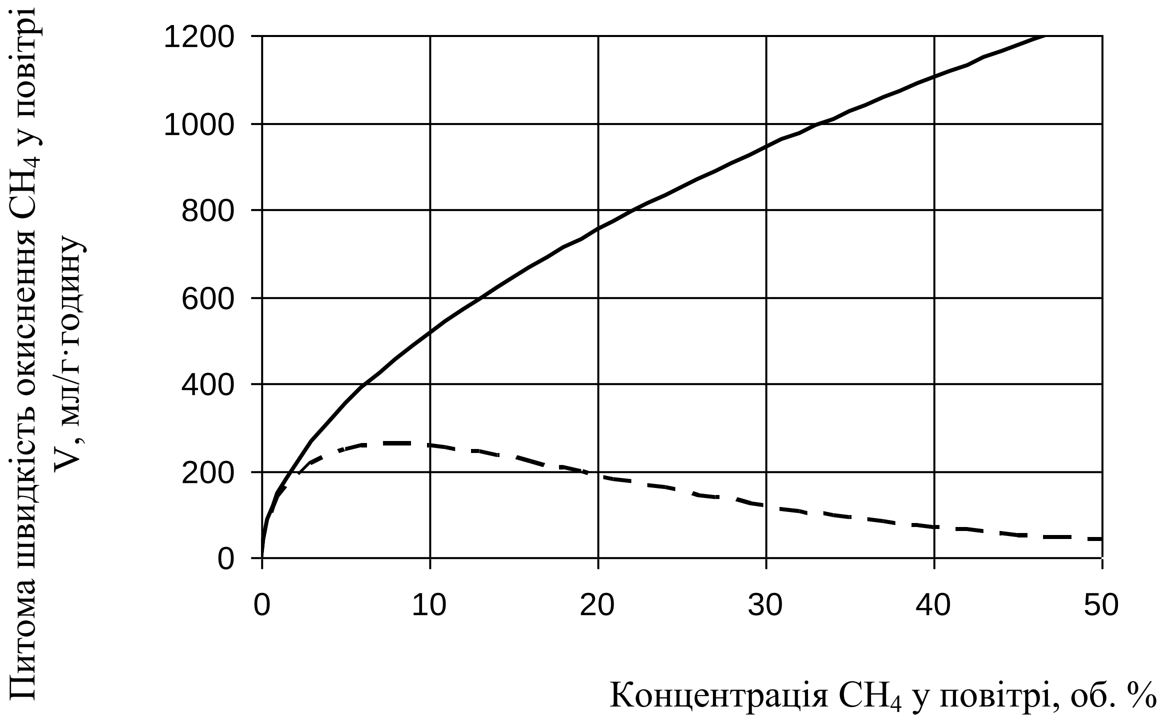


Рисунок 5.23. Співвідношення між фактичною питомою швидкістю біосорбційного окиснення $V_ρ$ і її лімітуючим граничним значенням $V_л$:

пунктирная линия – фактическая удельная скорость окисления $V_ρ=aρ^b e^{-cρ}$;

суцільна лінія – лімітуюча гранична швидкість окислення $V_л=ac^b$.

Шкідлива речовина, що видаляється, в даному процесі, є не тільки харчовим ресурсом, але і середовищем незаселеного мікроорганізмів .

Тому коефіцієнт інгібірування можна трактувати як кількісну оцінку впливу чинника середовища незаселеного. З даних рис. 5.24 витікає, що

збільшення вмісту метану, одночасно із збільшенням ресурсу живлення, погіршує середовище незаселеного мікроорганізмів . Цікаво відзначити, що при сто відсотковому вмісті метану розрахунковий коефіцієнт інгібірування практично дорівнює нулю.

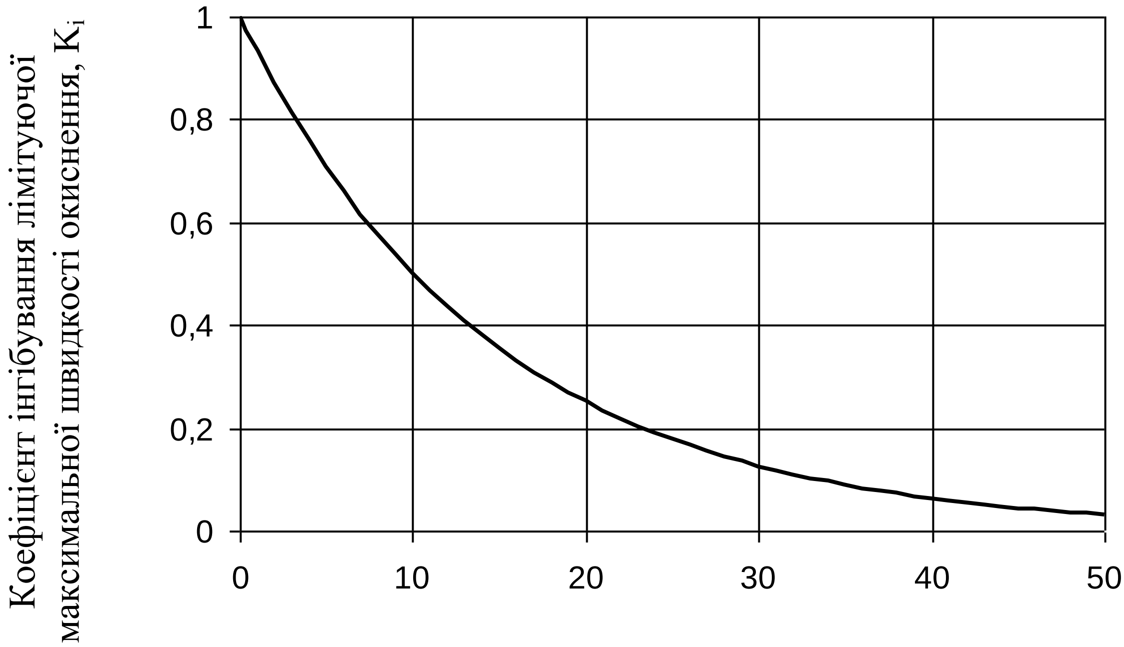


Рисунок 5.24. Вплив концентрації CH_4 в повітрі на коефіцієнт інгібування $K_i = e^{-c\rho}$ лімітуючої граничної швидкості окиснення.

Таким чином, в даних процесах біохімічного очищення, взаємодія двох протинаправлених чинників – ресурсу живлення і умов незаселеного – приводить до появи максимуму на залежності питомої швидкості окиснення від концентрації шкідливої речовини (рис. 5.23), що видаляється. Цей максимум відповідає оптимальному співвідношенню чинників живлення і середовища незаселеного для даного класу мікроорганізмів. При такому підході залежність питомої швидкості окиснення від концентрації шкідливої речовини, що видаляється, можна трактувати як своєрідну модель екології мікроорганізмів в умовах, коли харчовий ресурс робить істотний вплив на якість їх середовища незаселеного.

РОЗДІЛ 6. Практичні рекомендації щодо проектування технологічних процесів біохімічного очищення

На підставі проведених досліджень було розроблено біотехнологічний процес анаеробної детоксикації формальдегіду в біоскрубері на стадії регенерації води, який дозволяє довести концентрацію формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК і конвертувати його в екологічно безпечні сполуки. Цей процес рекомендовано для впровадження підприємствам ТОВ «Градієнт Груп» та ТОВ «Гурман» (м. Харків). Також було розроблено технологічні пропозиції щодо інтенсифікації очищення газоподібних викидів з каналізаційних мереж, які рекомендовано для впровадження в ДКП «Харківкомуночиствод» (м. Харків), а також пропозиції щодо використання очисного устаткування очищення викидів, які утворюються в цехах парфумерної промисловості.

В якості абсорбера для біотехнологічної детоксикациі формальдегіду в газоподібних викидах рекомендується застосувати барботажний (пінний) пиловловлювач [72]. Барботажний скрубер був вибраний як абсорбер викиду формальдегіду, оскільки по-перше, саме ці апарати, крім насадочних, форсунок і ротаційних скруберів, зазвичай застосовують на першому етапі детоксикациі газоподібних викидів в біоскруберах, що складаються з двох апаратів [41]; по-друге, ступінь очищення газоподібних викидів в цих апаратах перевищує 99 % при відносно низьких капітальних і експлуатаційних витратах [72]; по-третє, в таких апаратах забезпечується велика поверхня контакту між рідиною і газом за рахунок того, що рідина, що взаємодіє з газом, приводиться в стан рухомої піни [72]. На відміну від пилу, формальдегід не просто переходить у воду, а розчиняється в ній, оскільки має хорошу розчинність (40 г в 100 г води).

Верхньою межею допустимої швидкості газу є така його швидкість, при якій різко посилюється віднесення води у вигляді бризок. За експериментальними даними в пиловловлювачах, що мають шар піни заввишки

30-100 мм, струменевий прорив газу, що викликає руйнування піни і сильний винос бризок за межі апарата, починається при швидкостях газу в повному перерізі апарату (під гратами) від 2,7 до 3,5 м/с [73]. Нижньою межею швидкості газу для пінного апарату є така швидкість, при якій сильно зменшується піноутворення [73]. Для пінних пиловловлювачів з великим вільним перетином грат і великим діаметром отворів нижньою межею є така швидкість газу, при якій велика частина рідини протікає через отвори, внаслідок чого висота піни стає дуже малою.

Основним параметром при проектуванні біореактора є питома швидкість окиснення формальдегіду [74]. Питомі швидкості окиснення формальдегіду залежно від його концентрації у воді були встановлені в експериментальних дослідженнях процесу окиснення формальдегіду вільно плаваючим активним мулом в лабораторній установці (рис. 4.1), в якій моделювали місткість для регенерації води, забрудненої формальдегідом (табл. 6.1). При цьому дана концентрація формальдегіду в газоподібному викиді при розрахунках об'єму місткості для регенерації води складає 50 і 100 мг/м^3, відповідна їй концентрація формальдегіду у воді після абсорбції складає відповідно 1000-2000 мг/дм^3. Концентрація активного мула в установці – 2,2 г/дм^3.

Таблиця 5.1 – Експериментальні дані окиснення формальдегіду у воді активним мулом в лабораторній установці

Тривалість обробки, годин	Концентрація CH_2O в процесі окиснення, г/дм^3 (кг/м^3)	Питома швидкість окиснення CH_2O, мг/гза год (г/кг за годину)
0	1,4	
1	0,806	275
2	0,225	262

4	0	50

Місткість для регенерації води, забрудненої формальдегідом працюватиме 4 години на добу, відстійник для відділення очищеної води активним мулом – 2 години на добу. Як видно з експериментальних даних, за цей час екологічно небезпечна концентрація CH_2O знижується до нуля (табл. 5.1).

На підставі лабораторних досліджень був розроблений метод анаеробної біотехнологічної детоксикации формальдегіду в газоподібних викидах на стадії регенерації води, який дозволяє значно інтенсифікувати очищення від цього забруднення в біоскрубері 75.

На підставі виконаних експериментальних досліджень було встановлено, що за допомогою розробленого анаеробного процесу (конверсії формальдегіду в процесі денітріфікациі) можна понизити екологічно небезпечну концентрацію формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК в 6 разів швидше, ніж за допомогою відомого аеробного біотехнологічного процесу.

Моделювання процесу вилучення формальдегіду в анаеробних умовах на етапі регенерації води включає в себе: моделювання процесу біохімічного вилучення формальдегіду; моделювання процесу біосинтезу; моделювання процесу денітрифікації. Математична модель біохімічного окиснення формальдегіду у процесі денітрифікації у біоскрубері періодичної дії на етапі регенерації води, має вигляд наступної системи рівнянь [76]:

$$\left\{ \frac{\partial S}{\partial t} = r_S; \quad \frac{\partial N}{\partial t} = r_N; \quad \frac{\partial X_1}{\partial t} = r_{X1}; \quad \frac{\partial X_2}{\partial t} = r_{X2}., \right. \tag{6.1}$$

де S – концентрація формальдегіду у ємності для регенерації (ХСК), мг/дм^3;

N – концентрація нітратного азоту у ємності для регенерації, мг/дм^3;

X_1 – концентрація мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм^3;

X_2 – концентрація денітрифікуючих мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів для біохімічного окиснення формальдегіду, мг/дм^3;

t – час протікання процесу очистки в апараті, с;

r_S – швидкість зміни концентрації формальдегіду, г/дм^3·с;

r_N – швидкість зміни концентрації N-нітратів, г/дм^3·с;

r_{X1} – швидкість зміни концентрації мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень для біохімічного окиснення формальдегіду, г/дм^3·с;

r_{X2} – швидкість зміни концентрації денітрифікуючих мікроорганізмів, які використовують кисень нітратів для біохімічних перетворень, г/дм^3·с;

Для знаходження рішення системи рівнянь (6.1) визначали швидкості r_S, r_N, r_{X_1} та r_{X_2}. Було знайдено рівняння, за якими можна визначити означені швидкості:

$$r_S = -\frac{\mu_{Hmax} X_H}{Y_H}\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2}\right) - \frac{\eta\mu_{Hmax} X_H}{Y_H}\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{N}{K_N + N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2}\right) + \alpha_S b_1 X_H, \quad (6.2)$$

$$r_N = -\frac{\eta\mu_{Hmax} X_H}{Y_D}\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{N}{K_N + N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2}\right) - K_{DE} X_H\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2}\right), \quad (6.3)$$

$$r_{X1} = \mu_{H1max} X_{H1}\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{O_2}{K_{O_2} + O_2}\right) - b_{11} X_{H1}, \quad (6.4)$$

$$r_{X2} = \mu_{H2max} X_{H2}\left(\frac{S}{K_S + S}\right)\left(\frac{N}{K_N + N}\right)\left(\frac{K_{O_2}}{K_{O_2} + O_2}\right) - b_{12} X_{H2}, \quad (6.5)$$

де – безрозмірний параметр, який враховує зменшення швидкості росту мікроорганізмів в процесі денітрифікації;

μ_{Hmax} – максимальна питома швидкість росту біомаси, діб$^{-1}$;

μ_{H1max} – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб$^{-1}$;

μ_{H2max} – максимальна питома швидкість росту біомаси мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів, діб$^{-1}$;

$\square_S$ – частка органіки, яка міститься у біомасі та швидко виділяється у розчин після відмирання, мг/мг;

K_{DE} – константа питомої швидкості видалення нітратів у процесі ендогенного дихання, діб$^{-1}$;

K_S – константа напівнасичення за субстратом, мг/дм^3;

K_N – константа напівнасичення за нітратами, мг/дм^3; K_{O_2} – константа напівнасичення за розчиненим киснем, мг/дм^3;

Y_H – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію органічних сполук у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг;

Y_D – економічний коефіцієнт, який враховує утилізацію нітратів у процесі приросту біомаси мікроорганізмів, мг/мг;

O_2 – концентрація розчиненого кисню, мг/дм^3;

b_1 – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, діб$^{-1}$;

b_{11} – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують розчинений кисень, діб$^{-1}$;

b_{12} – константа питомої швидкості відмирання мікроорганізмів, які використовують зв'язаний кисень нітратів, діб$^{-1}$;

X_H – концентрація мікроорганізмів (адаптованого активного мулу), мг/дм^3.

На рис. 6.1 показано узагальнені кінетичні криві вилучення формальдегіду залежно від його вихідної концентрації, розраховані за наведеною системою рівнянь (6.1).

Концентрація формальдегіду,
частки від вихідної

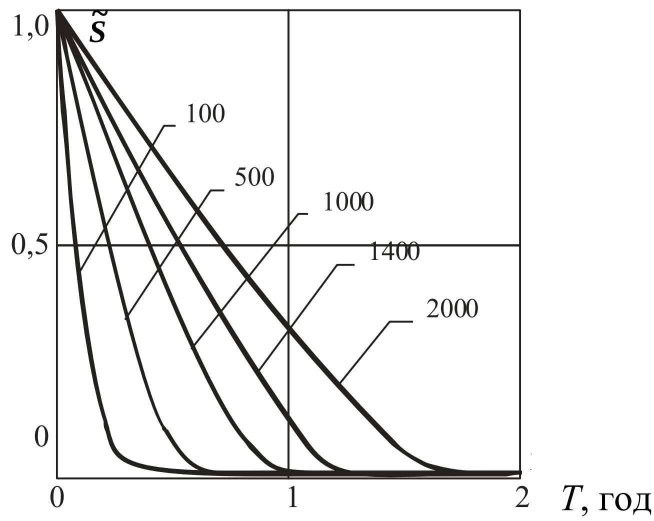


Рисунок 6.1. Кінетичні криві видалення субстрату залежно від його початкової концентрації при X_0=2200 мг/дм^3, N_0=500 мг/дм^3

Для розрахунку питомої швидкості детоксикації формальдегіду в анаеробних умовах шляхом денітрифікації використовували математичну модель, яка також базується на кінетиці Моно та застосовується для опису процесів очистки стічних вод шляхом денітрифікації, й константи (табл. 62):

$$\rho_{\text{ф д}} = \rho_{\max \text{ д}} \frac{S}{S+K_S} \cdot \frac{N}{N+K_N} \cdot 10^{k_T(T-20)} a_{\text{pH д}} \cdot \frac{K_{O_2}}{O_2 + K_{O_2}}, \qquad (6.6)$$

де $\rho_{\text{ф д}}$ – питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год;

$\rho_{\max \text{ д}}$ – максимальна питома швидкість детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації, мг/г·год;

k_T – температурна константа;

Т – температура, ^{0}С;

$a_{\text{pH д}}$ – коефіцієнт залежності розвитку денітрифікуючого мулу від рН.

Значення біокінетичних констант та коефіцієнтів (одержаних в експериментальних дослідженнях та взятих з науково-технічної літератури), які використали в математичних моделях детоксикації формальдегіду шляхом денітрифікації та детоксикації метану, наведені в табл. 6.2 [77].

За розробленою технологічною пропозицією доведення концентрації формальдегіду в газоподібних викидах до встановлених норм ГДК здійснюється в біоскрубері, що складається з двох апаратів (рис. 6.2):

1) абсорбера, в якому формальдегід з газоподібного викиду, що поступає, абсорбується водою, як абсорбер був застосований барботажний (пінний) скрубер;

2) ємності з свободноплаваючим мулом (перемішування мула здійснюється за допомогою механічної мішалки або ерліфта), в якій розчинений у воді формальдегід окислюється свободноплаваючим денітрифікуючим мікробіоценозом.

Таблиця 6.2 – Стехіометричні, кінетичні, фізіологічні константи та коефіцієнти біотехнологічної детоксикації формальдегіду та метану

Показники	Значення	
	Формальдегід	Метан
K_{DE}, діб$^{-1}$	0,024	–
K_S/ $K_{S\ м}$, мг/дм^3	100 – 130*	12
K_N, мг/дм^3	25*	–
K_{O_2}, мг/дм^3	1*	Не визначали
□$_S$, мг/мг	0,9	Не визначали
b_1, діб$^{-1}$	0,24	Не визначали
Y_H/ $Y_м$, мг/мг	0,3 – 0,55*	0,76
Y_D, мг/мг	0,9*	–
$\mu_{H\ max}$/ $\mu_{м\ max}$, діб$^{-1}$	2,2 – 2,4; 3*	3,1
□	0,8	–
$\rho_{max\ D}$/ $\rho_{max\ м}$, мг/г·год	295	192
K_T	0,03	0,03
K_2	Не визначали	1
K_3	Не визначали	1

*дані науково-технічної літератури

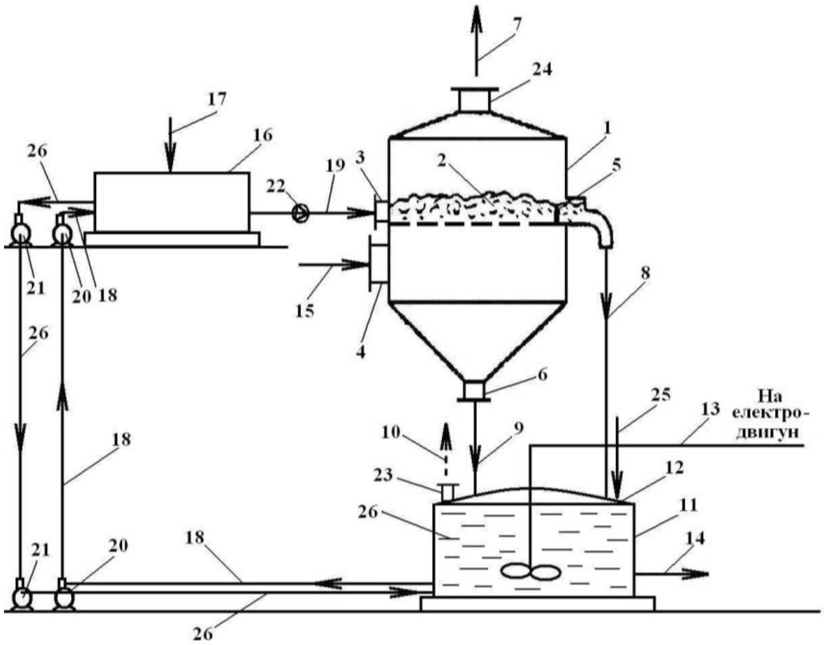


Рисунок 6.2. Схема біотехнологічної детоксикації формальдегіду в газоподібних викидах у біоскрубері :

1 – барботажний пінний скрубер; 2 – тарілка; 3 – штуцер для постачання води; 4 – патрубок для введення газу, який забруднений формальдегідом; 5 – поріг; 6 – зливний штуцер; 7 – очищений від формальдегіду газ; 8 – основна частина забрудненої формальдегідом води; 9 – частина води, яка залишилась (витік), та є забрудненою формальдегідом; 10 – гази, які утворюються при окисненні формальдегіду; 11 – ємність з вільноплаваючим денітрифікуючим мікробіоценозом (активний мул); 12 – кришка; 13 – механічна мішалка; 14 – вода, яка пройшла біотехнологічну детоксикацію; 15 – забруднений формальдегідом газ; 16 – осаджувальна ємність; 17 – свіжа вода; 18 – активний мул з водою; 19 – освітлена вода, 20, 21 – центробіжні насоси; 22 – насос для постачання освітленої води, 23 – патрубок для відведення газів 10; 24 - патрубок для відведення газу 7; 25 – розчин $NaNO_3$; 26 – денітрифікуючий мікробіоценоз

Ця схема працює таким чином. У абсорбері формальдегід і кисень переходять у воду. Повітря виходить з абсорбера в очищеному, а вода - в

забрудненому стані. При окисненні формальдегіду денітрифікуючим мікробіоценозом утворюється CO_2, H_2O і газоподібний азот N_2. CO_2, маючи хорошу розчинність, розчинятиметься у воді місткості. Газоподібний азот є екологічно безпечною речовиною. Денітріфікация також вимагає менше енерговитрат за рахунок виключення аераційного устаткування.

Забруднений формальдегідом газ *15* через патрубок *4* поступає в барботажний (пінний) скрубер *1* прямокутного перетину, усередині якого знаходиться перфорована тарілка *2*. Вода *19* через штуцер *3* подається на тарілку *2*, а забруднений газ *15*, проходячи через отвори тарілки *2*, барботує крізь воду і перетворює всю її в шар рухомої піни. У шарі піни формальдегід абсорбується водою і розчиняється в ній. Основна частина води *8*, забруднена формальдегідом, віддаляється разом з піною через регульований поріг *5* і подається в ємність для регенерації води *11*. Частина води, що залишилася, так званий витік *9*, забруднений формальдегідом, зливається через отвори в тарілці *2* і подається через зливний штуцер *6* в ємність для регенерації води *11*. Очищений від формальдегіду газ *7* через патрубок для відведення газу *24* викидається в атмосферу.

Вода *8* і *9*, забруднена формальдегідом потрапляє в ємність для регенерації води *11*, щільно закриту кришкою *12*, де формальдегід окислюється денітрифікуючим мікробіоценозом *26* свободноплавающим у воді. Гази *10* (в основному безпечний газоподібний азот N_2), що утворюються в процесі денітріфікациі, віддаляються в атмосферу через патрубок *23*. Очищена від формальдегіду вода *14* відводиться в каналізацію. Для здійснення процесу денітріфікациі суміш *26* мула, вілно плаваюча в місткості *11*, перемішується механічною мішалкою *13*. Місткість *11* закривається кришкою *12*. Крім того, для здійснення процесу денітріфікациі в середу місткості *11* вводиться реактив $NaNO_3$ *25*.

Після того, як пройшов один цикл очищення газу *15* в скрубері *1*, а також води *8* і *9*, в місткості *11* від формальдегіду (займає 4 години), активний мул з водою *18* подається на регенерацію в осадітельную ємність *16*. Бактерії *26*, що

знаходяться у воді в завислому стані, відділяються та осідають в місткості *16*. Вода *19*, що пройшла стадію біологічного очищення і звільнена від осівшої біомаси *26* в місткості *16*, подається за допомогою насоса *22* в скрубер *1*. Біомаса *26*, відокремлена в місткості *16*, за допомогою відцентрових насосів *21* та подається в ємність *11*. Активний мул з водою *18* подається в ємність *16* за допомогою відцентрових насосів *20*. Процес регенерації в місткості *16* продовжується 2 години. При утворенні надлишку біомаси частина її віддаляється з процесу. Надмірний активний мул передають на очисні споруди. Також, надмірний висушений активний мул може бути використаний як сорбент. Місткість *16* має такий же робочий об'єм, як і місткість для регенерації води *11*, забрудненої формальдегідом.

На підставі експериментальних досліджень адсорбенту (активованого вугілля) з лабораторного дегазатора, який моделює установки, що використовуються на каналізаційних мережах для вилучення в тому числі метану, встановлено, що низький ступень очистки газоподібних викидів зумовлений накопиченням на активованому вугіллі сірчаної кислоти, що за 1–1,5 роки призводить до повного руйнування адсорбенту. Цю кислоту утворюють тіобацили, які окиснюють сірководень, що міститься у газоподібних викидах з каналізаційних мереж. Генезис цього явища зумовлений великою вологістю газоподібних викидів (60-70 %), яка призводить до утворення на поверхні сорбенту (активованого вугілля) водної плівки. Вуглець-, сірко- та азотовмісні сполуки в газоподібних викидах служать субстратом для розвитку відповідних еколого-трофічних груп мікроорганізмів. Ефект очистки газоподібного середовища в динаміці експлуатації фільтру від сірководню за три місяці зріс з 50 % до 95,5 %, а від метану, навпаки, знизився з 12 % до 0. Таким чином, було зроблено висновок, що доки не буде вилучено сірководень з газового середовища, метаболізм тіобацил буде пригнічувати розвиток метилотрофних бактерій, які окиснюють метан. Тому, для очистки газоподібних викидів з каналізаційних мереж, по-перше, необхідно використовувати кислотостійкий сорбент (поліетиленові, лавсанові носії) й, по-

друге, розділити зони окиснення сірковмісних сполук та метану. Така установка включає в себе два біореактори: один для окиснення сірководню, діоксиду сірки, аміаку, другий – для окиснення газоподібних сполук, які погано розчиняються у воді (метан). Для визначення основних кінетичних характеристик біотехнологічної детоксикації метану в лабораторну установку, яка моделювала біореактор з двосекційної установки, в якому відбувається окиснення метану, вводили газові суміші з концентрацією метану 15-16 %. Для імобілізації мікроорганізмів в установці використовували лавсанові йорші, які зрошували живильним середовищем. Після 1 години 15 хвилин обробки газової суміші, що містить метан, специфічним мікробіоценозом, було досягнуто стовідсотковий ефект очистки. Максимальна питома швидкість окиснення метану досягла 260 мл/г□год. Отже, за допомогою біотехнологічного методу можна довести екологічно небезпечну концентрацію метану в газоподібних викидах з каналізаційних мереж до встановлених норм ГДК (2 об. % у робочій зоні). Для розрахунку зміни концентрації метану в процесі мікробіологічного окиснення використали математичну модель, яка була розроблена для опису окиснення метану у вугільних шахтах метанотрофними мікроорганізмами, імобілізованими на гірських виробітках (при $m_м$=const) [76]:

$$S_м(t) = X_{0\,м}\left[S_{ум} - \frac{1}{Y_м}\left(e^{\mu_м t} - 1\right)\right], \qquad (6.7)$$

де $S_м(t)$ – концентрація метану у визначений момент часу, г/дм^3;

$X_{0\,м}$ – вихідна концентрація метанокиснюючої біомаси, г/дм^3;

$\mu_м$ – питома швидкість росту метанокиснюючої біомаси, год$^{-1}$;

$S_{у\ м}$ – питома концентрація метану, оптимальна для росту мікроорганізмів;

$Y_м$ – економічний коефіцієнт споживання метану, мг/мг.

На рис. 6.3 показано криву вилучення метану в залежності від часу обробки, розраховану за рівнянням (6.7), та експериментальні точки. Для розрахунку питомої швидкості детоксикації метану метанокиснюючою

біомасою використали рівняння з математичної моделі Байотрит та константи (табл. 6.1):

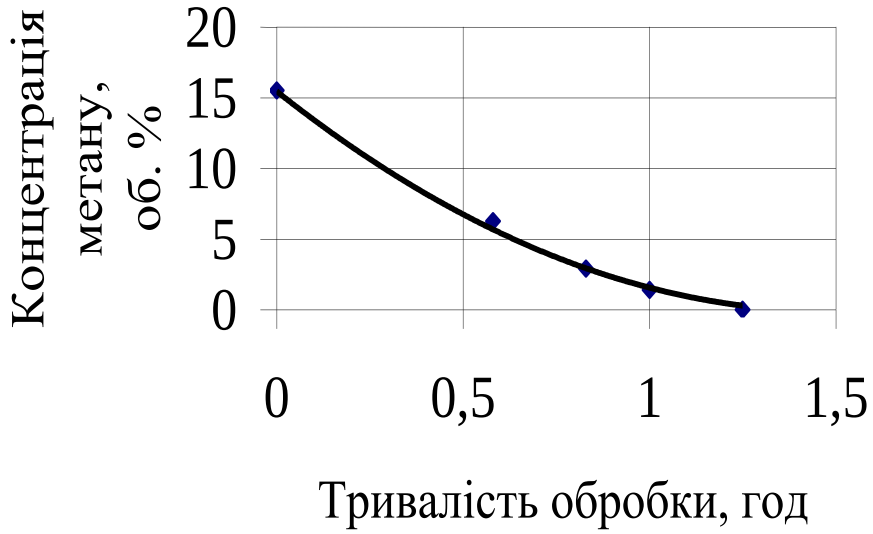


Рисунок 6.3. Вплив тривалості біотехнологічої обробки на концентрацію метану в газоповітряному середовищі

$$\rho_м = \frac{\rho_{max\ м} S_м(t) X_м(t) b}{S_м(t) + K_{S\ м}} k_2 k_3, \qquad (6.8)$$

де $\rho_м$ – питома швидкість окиснення метану, мг/г□год;

$\rho_{max\ м}$ – максимальна питома швидкість окиснення метану, мг/г□год;

$X_м(t)$ – концентрація біомаси у визначений момент часу, г/дм^3;

b – коефіцієнт пропорційності, const, дм^3/г; $K_{S\ м}$ – константа напівнасичення для метану, г/дм^3;

k_2 – коефіцієнт інгібування процесу концентрацією кисню;

k_3 – коефіцієнт інгібування процесу масообміном кисню.

Для послідовної детоксикації H_2S, SO_2 і NH_3 в газоподібних викидах доцільно використовувати біотехнологічну установку, висота якої дозволяє просторово розділити мікробіоценози, які окислюють H_2S, SO_2 і NH_3 (у яких домінують тіобацилли і нітрифікуючі бактерії) і які окислюють CH_4 (у яких домінують метанотрофи). Фактично така установка включатиме два біореактори: один – для окиснення газоподібних з'єднань (H_2S, SO_2 і NH_3),

що добре розчиняються у воді, другий – для окиснення метану, що погано розчиняється у воді, тобто буде двосекційною (рис. 6.4).

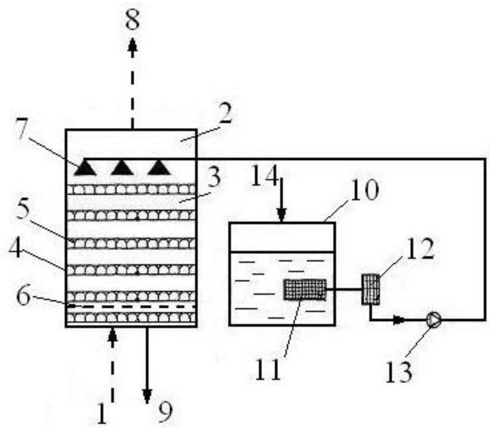


Рисунок 6.4. Схема двосекційного біореактора з шаром, що омивається, для детоксикації метану та супутніх йому сполук в газоподібних викидах з каналізаційних мереж :

1 – газоподібні викиди з каналізаційних мереж, які містять метан та супутні йому гази; 2 – верхня (друга) секція двосекційного біореактору; 3 – двосекційний біореактор з шаром, що омивається; 4 – нижня (перша) секція двосекційного біореактору; 5 – завантаження з лавсанових йоршів, на якому імобілізований спеціалізований мікробіоценоз; 6 – умовна межа між першою та другою секціями біореактору; 7 – форсунки для постачання поживного середовища; 8 – очищений газ; 9 – зливна вода; 10 – бак, куди надходить поживне середовище; 11 – грубий фільтр; 12 – тонкий фільтр; 13 – насос; 14 – поживне середовище

У кожній секції біореактора для підвищення швидкості процесів окиснення використовується завантаження з лавсанових йоржів, маса якої була розрахована для кожної секції, на якій іммобілізован спеціалізований мікробіоценоз.

Згідно запропонованої схеми газоподібні викиди, які містять CH_4, H_2S, SO_2 и NH_3 *1*, по витяжній трубі поступають в нижню (першу) секцію *4* двосекційного біореактора, де у водній плівці, що утворилася на завантаженні з лавсанових йоржів *5*, розчиняються H_2S, SO_2 і NH_3. У цій секції відновлені сполуки сірки і азоту окислюються автотрофним мікробіоценозом (тіобацилли і

нітрифікуючі бактерії), іммобілізованном на лавсанових йоржах в першій секції *4*, до $SO_4^{2-}(H_2SO_4)$ та $NO_3^-(HNO_3)$.

Погано розчинний у воді CH_4, минувши першу секцію *4* двосекційного біореактора, поступає в другу (верхню) секцію *2* біореактора, де окиснюється іммобілізованим на лавсанових йоржах *5* гетеротрофним мікробіоценозом (метанотрофи). Очищений газ, в якому концентрації CH4, H2S SO2 і NH3 не перевищують допустимі норми ГДКр.з. *8*, виходить через патрубок, розташований зверху біореактора.

Живильне середовище *14* заливається в бак *10*, звідки, пройшовши через грубий *11* і тонкий *12* фільтри і змішавшись з водою, яка поступила з установки, за допомогою насоса *13* подається на зрошування за допомогою форсунок *7*, які знаходяться у верхній (другий) секції *2* біореактора, тобто живильне середовище *14* циркулює. У нижню (першу) секцію *4* біореактора спеціально живильне середовище не подають. Водна плівка на завантаженні *5* створюється самими викидами *1*, що мають високу вологість, а також водним середовищем, що омиває завантаження *5* верхньої (другий) секції *2* біореактора. Необхідні для автотрофних процесів біогенні елементи (у мінеральних з'єднаннях) поступають в нижню (першу) секцію *4* біореактора з верхньої (другий) секції *2* біореактора з омиваючим середовищем. Крім того, азот і сірка поступають з газоподібними викидами *1*.

У водне середовище для зрошування необхідно вводити карбонат (бікарбонат натрію або карбонат кальцію для стабілізації pH середовища, оскільки окиснення відновлених сірко- і азотвмісних з'єднань до сильних неорганічних кислот (H_2SO_4 і HNO_3) приводить до сильного підкиснення водної плівки (хоча частково нейтралізуються – продуктом окиснення CH_4). Лавсанові йоржі *5*, які виконують роль насадки в двосекційному біореакторі *3* з омиваним шаром, є стійкими до високих (до 10%) концентрацій H_2SO_4 і HNO_3.

Загалом розроблені методи, що забезпечують зниження концентрацій формальдегіду та метану в газоподібних викидах до нормативів ГДК, мають екологічні переваги порівняно з існуючими технологіями (табл. 6.2).

Аналогічно цим процесам можна за запрованованою методикою досліджень можна підбирати культури мікроорганізмів-деструкторів (описані в розділі 2) для окиснення інших органічних та неорганічних одорантів.

Таблиця 6.2 – Основні напрями вдосконалення існуючих методів й устаткування для захисту атмосфери від формальдегіду й метану, запропоновані в роботі

Одновуглецеві сполуки в газоподібних викидах	Детоксикація газоподібних викидів	
	Метод очистки	Основні екологічні переваги
Формальдегід (хімічні підприємства)	Біотехнологічний (біоскрубер)	– конвертування в екологічно безпечні сполуки; – скорочення витрат чистої води для абсорбції; – підвищення швидкості процесу
Метан (мережі водовідведення)	Біотехнологічний (біореактор з шаром, що омивається, або біофільтр)	безреагентне конвертування в екологічно безпечну сполуку

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

На підставі аналізу літератури визначено, що в більшості промислових міст України концентрація неприємно пахнучих речовин (одорантів) не відповідає завданням збереження здоров'я людини. Детоксикація газоподібних викидів одорантів різних типів виробництв за допомогою фізико-хімічних методів (абсорбція та адсорбція) не дозволяє довести їх екологічно небезпечні концентрації до встановлених норм, або це економічно не вигідно.

Комплекс виконаних експериментальних і теоретичних досліджень в сукупності є науковими основами розрахунку і проектування процесів та апаратів біохімічного очищення від водорозчинних і не розчинних у воді забруднень, характерних для викидів багатьох підприємств, які містять багатокомпонентні системи.

Експериментально досліджено кінетику процесів мікробіологічного окиснення водорозчинних сполук (сірководня, діоксиду сірки та аміаку), а також метану, що не розчиняється у воді. На основі кількісної оцінки набутого значення питомих швидкостей окиснення, показано технологічну можливість використання біореактора для очищення газоподібних забруднень, як розчинних так і не розчинних у воді .

Експериментально досліджена кінетика процесів мікробіологічного окиснення формальдегіду в аеробних та анаеробних умовах стосовно етапу регенерації води. Доведено, що анаеробне мікробіологічне окиснення у декілька разів ефективніше за аеробний процес для цієї речовини.

Експериментально доведено наявність максимуму та істотної зміни питомої швидкості біоокиснення залежно від концентрації забруднення в реальному технологічному діапазоні. Виявлені загальні для досліджених процесів закономірності кінетики свідчать про необхідність обліку чинника часу та розробку достовірної макрокінетичної математичної моделі біохімічного окиснення.

Визначено поняття макрокінетичної математичної моделі біохімічного очищення, як системи двох аналітичних функцій, що кількісно відображають взаємозалежність питомої швидкості деструкції забруднення, його концентрації, часу протікання процесу та початкової концентрації біомаси, а також, що задовольняють взаємозв'язки цих же параметрів в диференційній формі .

Розроблено методику отримання макрокінетичної математичної моделі процесу біохімічного очищення, як взаємопов'язаної системи регресійної та аналітичної формул відповідно для розрахунку питомої швидкості біоокиснення та тривалості процесу, залежно від концентрації шкідливої речовини, що видаляється, а також змінюється. Знайдено структуру регресійної формули, що описує залежність питомої швидкості окиснення забруднення від його концентрації. Розроблено достовірну методику обробки експериментальних даних та на її основі розраховано емпіричні коефіцієнти регресійної формули для досліджуваних процесів. Доведено адекватність опису та спільність запропанованої структури регресійної залежності зміни питомої швидкості окиснення для різних типів біохімічного очищення. Методом наближеної інтеграції основного диференційного рівняння, для знайденого виду залежності питомої швидкості біоокиснення, одержано формулу, що пов'язує тривалість обробки та концентрацію шкідливої речовини, що видаляється . Розроблена макрокінетична математична модель апробована в широкому діапазоні зміни концентрації забруднення, що видаляється, для даних типів біоочищення.

Запропоновано двоярусна установка комплексного очищення від газоподібних забруднень, що розчиняються та не розчиняються у воді. Процес біодеструкції відбувається у двох послідовно розташованих біореакторах, що здійснюють відповідно біоочищення газового потоку від шкідливої речовини, що спочатку розчиняється, а потім не розчиняється у воді. Аналіз умов експлуатації та виконані проектні розрахунки показують реальність та конструктивну можливість створення ефективної та досить компактної

установки, що забезпечує комплексне очищення від таких газоподібних забруднень, як метан, сірководень, діоксид сірки та аміак .

Для стадії регенерації абсорбенту, як ефективніший, запропановано анаеробний процес біоокиснення розчиненого у воді формальдегіду. Анаеробне розкладання формальдегіду відбувається в ємності із вільноплаваючим мулом при безперервному перемішуванні водного розчину забруднення. Виконані проектні розрахунки показують реальну можливість створення ефективної установки практично при будь-яких можливих змінах за часом, інтенсивностях надходження формальдегіду у ємність.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Батлук В.А. Основи екології: підруч. / Батлук В.А. – К.: Знання, 2007. – 519 с.

2. Мельник Л.Г. Основи екології. Екологічна економіка та управління природокористуванням: підруч. / Мельник Л.Г., Шапочка М.К. – Суми: ВТД «Університетська книга», 2007. – 759с.

3. Бойчук Ю.Д. Екологія і охорона навколишнього середовища / Бойчук Ю. Д., Солошенко Е.М., Бугай О.В. – Навчальний посібник. – К.: Палітурка, 2007. – 304с.

4. Стольберг Ф.В. Экология города / Стольберг Ф.В. – К.: Либра , 2000. – 464 с.

5. Косовец А.А. Некоторые вопросы состояния загрязнения атмосферного воздуха на территории Украины / А.А. Косовец, И.А. Колесник // Экология и промышленность. – Харьков: Энергосталь. – 2008. – № 1(14). – С. 19 – 23.

6. Яковлєв Є.О. Еколого – ресурсні фактори сучасного природокористування та їх зв'язок із національною безпекою України / Є.О. Яковлєв, Л.М. Якушенко // Экология и промышленность. – Харьков: Энергосталь. – 2009. –№ 3(20). – С. 9 – 12.

7. Шкуро В.В. Еколого – гігіЄнічні проблеми сучасного урбанізованого міського середовища / В.В. Шкуро // Тезисы докладов XIII (ежегодной) Международной научно – технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 13 – 17 июня 2005г., Алушта. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2005. – С. 289 – 294.

8. Агеева Ю.В. Оценка фотохимического смога на загрязнение атмосферного воздуха г. Донецка формальдегидом: Магистерская выпускная работа: спец. «Управление экологической безопасностью» / Ю.В. Агеєва. – Донецьк: ДонНТУ, 2007. – 127 с.

9. Зеркалов Д.В. Екологічна безпека: управління, моніторинг, контроль / Зеркалов Д.В. – Навчальний посібник. – К.: КНТ, Дакор, Основа, 2007. – 412 с.

10. Беспамятнов Г.П. ПДК вредных веществ в воздухе и воде / Беспамятнов Г.П. – Л.: «Химия», 1972. – 350 с.

11. Царенко О.М. Основи екології та економіка природокористування / Царенко О.М., Нєсвєтов О.О., Кадацький М.О. – Навчальний посібник. – К.: Палітурка, 2007. – 400с.

12. Петросян В.С. Газовые шлейфы автотранспорта / В.С. Петросян // Природа. – М.: Академический издательский центр «Наука» РАН. – 2001. – № 12. – С. 11 – 16.

13. Шарапов В.И. Автомагистрали XXI века / В.И. Шарапов, А.В. Марченко // Вестник БГТУ. – Белгород: БГТУ им. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 31 – 32.

14. Довідка про стан забруднення атмосферного повітря по місту Ужгороду за 2006 рік // 30 ГМЦ. – Ужгород, 2007.

15. Лобко В.Ю. Оцінка стану атмосферного повітря в Ужгороді та його вплив на показники захворюваності дітей / В.Ю. Лобко, В.В. Орел // Екологічний вісник. – К.: Видання ВЕЛ. – 2007. – № 5. – С. 21 – 23.

16. Іванюк Д.П. Управління природоохоронною діяльністю / Іванюк Д.П., Шульга І.В. – Навчальний посібник. – К.: Алерта, 2007. – 368с.

17. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу: справочник / [сост. Я.М. Грушко] – Л.: «Химия», 1986. – 206 с.

18. Мякенький В.И. Микробиологическое окисление метана угольных шахт / Мякенький В.И., Курдиш И.К. – К : Наук. думка, 1991. – 148 с.

19. Земля тривоги нашої: Матеріали доповіді про стан навколишнього природного середовища в Донецькій області у 2005 році / [уклад. С.В. Трет’якова]. – Донецьк, 2006. – 108 с.

20. Крылов Г.В. Роль природных и техногенных эмиссий газов в формировании парникового эффекта / Г.В. Крылов, Е.Е. Подборный, С.Т. Фомина // Экология в газовой промышленности (Приложение к журналу «Газовая промышленность»). – М.: «Газопресс». – 1998. – № 2. – С. 20 – 23.

21. Hoek van K.W. "Polytechnische tijdschrift. Procestechnik", 1978, 33 N11 p. 670 – 673.

22. Майоров В.А. Запахи их восприятие, воздействие, устранение. – М.: «Мир», 2006, – 366 с.

23. Пронин В.А. и др. Газовоздушные выбросы пищевых предприятий и способы их устранения/ В.А. Пронин, М.А. Молодов, Д.И. Шпилин // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2013. – №2. [Электронный ресурс]: http://www.processes.ihbt.ifmo.ru

24. Анцыпович И.С., Челноков А.А., Шварц В.И. Неприятно пахнущие выбросы промышленных предприятий и перспективные методы их обезвреживания: Обзорная информация. – Минск, БелНИИНТИ Госплана БССР, 1983. – 48 с. (сер. охрана окружающей среды).

25. Майоров В.А. Запахи их восприятие, воздействие, устранение. – М.: «Мир», 2006, – 366 с.

26. Методические указания по расчету количественных характеристик выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от полигонов твердых бытовых и промышленных отходов. – Москва, 1995 – 6 с.

27. Беньямовский Д.Н. Сжигание и пиролиз твердых бытовых отходов // Жилищно – коммунальное хозяйство – 1993. – № 6. – С. 28 – 29.

28. Гигиеническая оценка загрязнения атмосферы выбросами мусоросжигательного производства и предложения по ее оздоровлению // Информационное письмо Республиканского центра научной медицинской информации. – К.: Укрмединформ, – Вып. 4.– 1992. – 2 с.

29. Мирный А.Н. Санитарная очистка и уборка населенных мест: справочник. – М.: Стройиздат, 1990 – 342 с.

30. Gust M. – Wiss. mid Unwelt, 1984, № 1, 2 – 10.

31. Tager T., Schildknecht H. – Staub – Reinhalt. Luft, 1979, 39 № 5, 145 – 148.

32. Кинасси Хироясу. Дезодорация с помощью микроорганизмов.// – MOL – 1983. – 21. – N 3. – с.63 – 68.

33. Перчугов Г.Я. Биохимические методы газоочистки. Промышленная и санитарная очистка газов / Перчугов Г.Я., Бобров О.Г. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1986. – 22 с.

34. Торошечников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клушин В.Н. Техника защиты окружающей среды. – М., Химия, 1981, 368 с.

35. Г'урвич Ю..Л., Теремова М.И. Устойчивость процесса бактериальной дефадации фенола.// Биофизика микробных популяций: Тез. докл. Всссоюз. конф. – Красноярск, 1987, – с. 18.

36. Кузнецов А. Е.9 Градова Н. Б. Научные основы экобиотехнологии / Учебное пособие для студентов. – М.: Мир, 2006. – 504 с.

37. Гудков А.Г. Биологическая очистка городских сточных вод: Учебное пособие. – Вологда: ВоГТУ, 2002. – 127 с.

38. Banerle V., Fisher H., Baroltki D. Biologishe Abluftreimgung mil Hilfe eines menartigen Permationsreuctoru. – Staub – Rein – halt.Luft, 1986, 46, № 5, p. 233 – 235.

39. Korbitz H.G., ЕЗгоске W. – Schrittenreihe der Landesanstallt fur Immissions – Bodennutzungsschutz – Essen, 1968, 10, N I, 16 – 20.

40. Verstraete ., Vanstaen П., Neukermans G., Debruvckere M. – "La Tribune de Gebcdeau", 1975, 28, N 376, 134 – 139.

41. Уткин И.Б. Биологические методы очистки воздуха / И.Б. Уткин, М.М. Якимов, Е.И. Козляк, И.С. Рогожин // Прикладная биохимия и микробиология. – М.: Институт биохимии им. А.Н. Баха АН РССР. – 1989. – Том 25. – С. 723 – 731.

42. Куликов Н.И. Установка для исследования процессов биохимической очистки промышленных газовых выбросов / Н.И. Куликов, А.А. Эннан, В. В. Костик, М.Г. Бельдий // Хімія та технологія води. – К.: Інститут колоідної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – 1995. – № 6 – С. 621 – 624.

43. Рябкин М.В., В.Н. Смирнов, А.Ю. Винаров. Очистка газовоздушного потока от соединений фенолформальдегидного ряда биофильтрацией // Химическое и нефтегазовое машиностроение № 4 2001, С. 36 – 39.

44. Рябкин М.В., В.Н. Смирнов, А.Ю. Винаров. Технология биоутилизации фенольных загрязнений // Новые технологии № 2 2002, С. 7 – 9.

45. Сигета Е., Касаи С., Накамура Е., Микробиологическая обработка дурнопахнущих веществ. // Санге когай – 1984 – том 20 №9 – С. 351 – 357.

46. Черкасов С., Шумилов В., Лейкин Ю., Смирнов В. Очисгка вентиляционных выбросов от паров органических соединений с помощью микробиологических фильтров.// Электронная промышленность. 1995, N 7, с.39 – 42.

47. Mixing and mass transfer in the new column bioreactor "8th Europ.Conf.on Mixing", 1994,Cambridge,UK.

48. Балабеков О.С. Очистка газов в химической промышленности. Процессы и аппараты / Балабеков О.С., Балтабаев Л.Ш. – М.: «Химия», 1991. – 250 с.

49. Винаров А ,Ю Смирнов В,Н, Установка и технология биоугилизации газовоздушных выбросов ,"Новые технологии” – научно – технический информационный бюллетень, М., 1995, N4. стр. 8 – 10.

50. Патент RU2099130 МПК ^{6} B01D53/34, B01D53/44, B01D53/84, B01D53/85. Способ комплексной очистки газовоздушных выбросов микробиологических производств. Авторы: Майоров В.А. Заявка: 95100702/25, 17.01.1995. Опубликовано: 20.12.1997

51. Патент RU2083266 МПК [6] B01D53/84. Биофильтр для комплексной очистки газовоздушных выбросов микробиологических производств. Авторы: Майоров В.А. Заявка: 95106276/25, 19.04.1995 (45) Опубликовано: 10.07.1997

52. Патент RU2083266 МПК [7] B01D53/14, B01D53/34, B01D53/44, B01D53/72, B01D53/84. Способ очистки газовых выбросов от нитрила акриловой кислоты. Автор(ы): Козулин С.В., Литвинов О.В., Попов В.О., Воронин С.П. Заявка: 2002129953/12, 11.11.2002 Опубликовано: 20.08.2003

53. Патент RU2108379 МПК [6] $_{C12M1/00}$. Установка биологической очистки газов. Автор(ы): Винаров А.Ю., Смирнов В.Н., Соколов Д.П., Семин А.Г., Мещеряков А.В., Калгатин В.Г. Заявка: 96119151/13, 26.09.1996 Опубликовано: 10.04.1998

54. Патент RU2106184 МПК [6] B01D53/84, B01D53/14, B01D53/75. Способ очистки отходящих газов и биофильтр для его осуществления. Автор(ы): Хлытчиев А.И. Милькина Р.И. Лакеев Н.В. Зимин Б.А. Заявка: 95100314/25, 11.01.1995 Опубликовано: 10.03.1998

55. Патент RU2164167 МПК [7] B01D53/84, B01D53/52, C02F3/34. Способ обработки газа и устройство для его осуществления. Автор(ы): Семин А.Г. Калгатин В.Г. Мещеряков А.В. Александров А.В. Заявка: 97117885/12, 25.03.1996 Опубликовано: 20.03.2001

56. Волова Т.Г. Биотехнология. – Новосибирск,: Изд – во СО РАН, 1999, – 251с.

57. Биотехнология и экология (обзорное исследование) [Текст] / М.С. Тасекеев. – Алматы: НЦ НТИ, 2008. – 126 с.

58. Шлегель Г. Общая микробиология / Шлегель Г. – М.: Мир, 1987. – 566 с.

59. Перчугов Г.Я. Исследование возможности очистки воздуха от фенола, фенола и формальдегида биохимическим методом / Г.Я. Перчугов, Г.Д. Павлова, Г.Д. Грибкова // Тезисы докладов семинара «Обезвреживание отходов химических производств с использованием биологических систем», 5 –

10 декабря 1987 г., Донецк. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1987. – С. 56 – 57.

60. Barbosa V.L. Hydrogen sulphide removal by activated sludge diffusion / V.L. Barbosa, D. Dufol, J.L. Callan, R. Sneath, R.M. Stuetz // Water Sciense and Technology. – Portland: IWAPublishing. – 2004. – № 4. – P. 199 – 205.

61. Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод / Коллектив авторов. – М.: СЭВ , 1987. – 662 с.

62. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Аринушкина Е.В. – М.: МГУ, 1970. – 487 с.

63. Безрук А.Ю. Изучение состава газовых выбросов от шахт канализационных коллекторов / А.Ю. Безрук // Тезисы докладов международного конгресса «Экология, технология, экономика, водоснабжение и канализация», 18 – 22 мая 1999 г., Ялта. – К.: Научно – исследовательский и конструкторско – технологический институт городского хозяйства, 1999. – С. 111 – 112.

64. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Звягинцев Д.Г. – М.: МГУ, 1989. – 224 с.

65. Кузнецов С.И. Методы изучения водных микроорганизмов / Кузнецов С.И., Дубинина Г.А. – М.: Наука, 1989. – 286 с.

66. Каравайко Г.И. Микроорганизмы и их роль в биогеотехнологии металлов / Каравайко Г.И. – М.: Центр международных проектов ГКНТ. – 1989. – 149с.

67. Бахарева А.Ю. Использование биотехнологического метода для очистки промышленных газообразных выбросов от H_2S, NH_3 и SO_2 / А.Ю. Бахарева, В.А. Юрченко // Східно – Європейський журнал передових технологій. –Харків: Технологічний центр. – 2005. – № 5/1(17). – С. 95 – 99.

68. Бахарєва Г.Ю. Біотехнологічна очистка газоподібних викидів від H_2S, SO_2 та NH_3 / Г.Ю. Бахарєва, В.О. Юрченко // Тези доповідей Міжнародної науково – практичної конференції «Розвиток наукових досліджень», 7 – 9 листопада 2005р., Полтава. – Полтава: «ІнтерГрафіка», 2005. – С. 81 – 84.

69. Комаров В.С. Способ очистки отходящих газов от фенола и формальдегида / В.С. Комаров // Методы очистки отходящих промышленных газов от органических соединений / Аннотированный указатель изобретений. – Новосибирск. – 1983 – 1988. – С. 5.

70. Волошина О.С. Исследование очистки газовых выбросов сульфат – целлюлозного производства методом микробиологического дезодорирования / О.С. Волошина, С.Ю. Иванян // Тезисы докладов семинара «Обезвреживание отходов химических производств с использованием биологических систем», 5 – 10 декабря 1987г., Донецк. – Черкассы: ОНИИТЭХИМ, 1987. – С. 46 – 48.

71. Г.М. Фихтенгольц Курс дифференциального и интегрального исчисления . Т. 2 – М.: Государственное издательство физико – математической литературы , 1973 . – 807 с.

72. Касаткин А.С. Основные процессы и аппараты химической технологии / Касаткин А.С. – М.: Химия, 1971. – 784 с.

73. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. – Учебное пособие. – Л.: Химия, 1987. – 576 с.

74. Очистка сточных вод / М. Хенце, П. Армоэс, Й. Ля – Кур – Янсен, Э. Арван / Под ред. М. Хенце. – М.: Мир, 2004. – 480 с.

75. Бахарєва Г.Ю. Екологічно безпечний метод вилучення формальдегіду з промислових газоподібних викидів / Г.Ю. Бахарєва, В.О. Юрченко // Материалы XVI Международной научно – технической конференции «Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 9 – 13 июня 2008г., Бердянск. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2008. – С. 302 – 307.

76. Бахарєва Г.Ю. Екологічно безпечні методи очистки газоподібних промислових викидів від формальдегіду і метану / Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, Київ – 2010. – 211 с.

77. Бахарєва Г.Ю. Екологічно безпечні методи очистки газоподібних промислових викидів від формальдегіду і метану / Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук, Київ – 2010. – 22 с.

78. Бахарева А. Ю. Биотехнологическая очистка газообразных выбросов от формальдегида / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Тезисы докладов XIII (ежегодной) Международной научно – технической конференции «Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов», 13–17 июня 2005 г., Алушта. – Харьков: УГНИИ «УкрВОДГЕО», 2005. – С. 405–406.

79. Бахарева А. Ю. Биотехнологическая очистка газообразных выбросов от метана / А. Ю. Бахарева, В. А. Юрченко // Тезисы докладов Второй Международной периодической научно – практической конференции «Спецпроект: анализ научных исследований», 7–11 декабря 2005 г., Днепропетровск. – Днепропетровск: НАЦ «Ера», 2005. – С. 56.

ЗМІСТ

Наукове видання

Кричковська Лідія Василівна
Шестопалов Олексій Валерійович
Бахарєва Ганна Юріївна
Слісь Карина Вікторівна

Процеси та апарати біологічної очистки та дезодорації газоповітряних викидів

Монографія

За загальною редакцією проф. Л. В. Кричковської

Підп. до друку 19.12.2013р. Формат 60х84/16. Надруковано на різографі Gestetner 6123CP. Ум.-друк. арк. 15,75. Наклад 300 прим. Зам. № 29-13.
Ціна договірна

Видавництво та друкарня "Технологічний Центр"
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи ДК №4452 від 10.12.2012
Адреса: 61145, м. Харків, вул. Шатилова дача, 4
